

ZEITSCHRIFT  
FÜR  
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A.M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H.GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V.M.GOLD-SCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A.M., HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELLIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEgeben von

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE  
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 7

MIT 185 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



## Inhalt von Band 7.

### Heft 1.

Ausgegeben im Februar 1930.

Seite

<i>Kurt Hess, Carl Trogus, Walter Osswald und Kurt Dziengel</i> , Über die Beziehung von Acetylcellulose I zu Acetylcellulose II und über die Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten V.) (Mit 10 Figuren im Text) . . . . .	1
<i>Carl Trogus, Kurt Hess und J. R. Katz</i> , Über Gitteränderungen der Nitrocellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten VI.) (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	17
<i>Fritz Weigert und Minoru Nakashima</i> , Photodichroismus und Photoanisotropie. VI. Die Farbenanpassung des Sehpurpurs. (Mit 34 Figuren im Text) . . . . .	25
<i>V. Kondratjew</i> , Die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffes und des Schwefels . . . . .	70
<i>Ernst Walling</i> , Eichung von Radium E-Präparaten in „Radiumäquivalenten“ . . . . .	74
<i>Franz Simon, Martin Ruhemann und W. A. M. Edwards</i> , Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. (Mit 1 Figur im Text.) (Berichtigung) . . . . .	80

### Heft 2.

Ausgegeben im März 1930.

<i>Manfred Dunkel</i> , Zur Systematik der Grundzustände der Moleküle . . . . .	81
<i>R. Mecke</i> , Beiträge zur Deutung einfacher chemischer Reaktionen. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	108
<i>Gerhard Jung und Hans Schmick</i> , Der Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung von Gasgemischen. (Mit 12 Figuren im Text) . . . . .	130
<i>Erich Rumpf</i> , Über die Mischkristallreihe $CaF_2-SrF_2$ . (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	148
<i>F. Paneth</i> , Bemerkungen zu der Arbeit der Herren G. SCHULTZE und E. MÜLLER über Bleiwasserstoff . . . . .	155
<i>Otto Stelling</i> , Über die Wertigkeit des Schwefels in Dithionaten . . . . .	157

### Heft 3.

Ausgegeben im März 1930.

<i>Rudolf Ladenburg und Erwin Thiele</i> , Neue Dampfdruckmessungen des $Na$ und die Bestimmung seiner chemischen Konstante. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	161
<i>Eduard Hertel</i> (mitbearbeitet von <i>Kurt Schneider</i> ), Nebenvalenz und Kristallbau. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	188
<i>Otto Stelling und Filip Olsson</i> , Röntgenspektroskopische Untersuchungen einiger fester Chlorosalze. I. Zur Kenntnis der Chlorosalze. (Mit 13 Figuren im Text) . . . . .	210
<i>Oscar Knefler Rice</i> , Einige Bemerkungen über Energieaustausch innerhalb Molekülen und zwischen Molekülen bei Zusammenstoss . . . . .	226
<i>W. Jost</i> , Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden“ festen Verbindungen . . . . .	234
Bemerkung der Redaktion zur Diskussion SMEKAL-JOST . . . . .	243
<i>Henry Eyring</i> , Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen. Vorläufige Mitteilung . . . . .	244

## Heft 4.

Ausgegeben im April 1930.

<i>K. Bennewitz und W. Neumann</i> , Über die Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen. (Mit 11 Figuren im Text) . . . . .	247
<i>R. M. Purkayastha und J. C. Ghosh</i> , Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxsäuren. I. Die Dunkelreaktion . . . . .	276
<i>R. M. Purkayastha und J. C. Ghosh</i> , Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxsäuren. II. Die photochemische Reaktion . . . . .	285
<i>Werner Kuhn und E. Knopf</i> , Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht. (Mit 4 Figuren im Text) . . . . .	292
<i>Arne Ölander</i> , Die Quantenzustände reaktionskinetisch aktivierter Moleküle . . . . .	311
<i>J. Riddick Partington</i> , Bemerkungen zu einer Abhandlung von EUCKEN und HOFFMANN über die spezifischen Wärmen des Chlors . . . . .	319
<i>A. Eucken</i> , Erwiderung auf die voranstehenden Bemerkungen des Herrn J. RIDDICK PARTINGTON . . . . .	324
<i>Otto Stelling</i> , Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raum-isomeren organischen Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	325

## Heft 5.

Ausgegeben im April 1930.

<i>Adolf Parts</i> , Über die Dipolmomente von Butylhaloïden . . . . .	327
<i>Gunnar Hägg</i> , Röntgenuntersuchungen über Molybdän- und Wolframnitride. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	339
<i>Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Steiger</i> , Der thermische Zerfall des Chlor-dioxyds. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	363
<i>Max Bodenstein</i> , Ein fettfreies Glasventil. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	387
<i>G. Herzberg und G. Scheibe</i> , Über die Absorptionsspektren der dampfförmigen Methylhalogenide und einiger anderer Methylverbindungen im Ultraviolet und im SCHUMANN-Gebiet. (Mit 11 Figuren im Text) . . . . .	390

## Heft 6.

Ausgegeben im Mai 1930.

<i>Haruo Ootuka</i> , Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$ , $Na + HgBr_2$ . (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	407
<i>Haruo Ootuka</i> , Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	422
<i>Hans Fromherz und Wilhelm Menschick</i> , Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen. (Mit 9 Figuren im Text) . . . . .	439
<i>J. Eggert und F. Luft</i> , Zur Struktur der B-Cellulose . . . . .	468
<i>N. Semenoff</i> , Zur Theorie der Kondensation und Adsorption. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	471

**Über die Beziehung von Acetylcellulose I  
zu Acetylcellulose II und über die Reversion  
von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.**

(Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. V.<sup>1)</sup>)

Von

**Kurt Hess, Carl Trogus, Walter Osswald und Kurt Dziengel.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 29.)

Acetylcellulose I und Acetylcellulose II sind reversibel ineinander umwandelbar. Der Übergang beider Formen ist durch ein Gleichgewicht charakterisiert, dessen Lage von Temperatur und Lösungsmittel abhängt. Acetylcellulose I entspricht der natürlichen Cellulose, Acetylcellulose II der Hydratcellulose. Infolge der reversiblen Umwandelbarkeit der Acetate sind auch die beiden Cellulosen über ihre Acetate reversibel ineinander überführbar. Der Grad der Umwandlung ist von der Lage des Gleichgewichts Acetat I  $\rightleftharpoons$  Acetat II abhängig. Es werden die Bedingungen dieser Umwandlungen grundsätzlich festgelegt.

In der III. Mitteilung<sup>2)</sup> ist berichtet worden, dass die Acetylcellulose in zwei verschiedenen Formen vorkommt, die sich durch einen verschiedenen Gitterbau unterscheiden. Die eine Form, die Acetylcellulose I genannt wurde, entsteht im Faserverband bei Acetylierung im sauren Reaktionsgemisch bei 55°, die andere Form, die Acetylcellulose II genannt wurde, geht aus der ersten Form durch Auflösen [z. B. in Chloroform-Methanol] und Abscheiden aus der Lösung bei einer Temperatur von etwa 60° hervor. Beide Formen unterscheiden sich im Röntgendiagramm grundsätzlich voneinander, indem nicht nur Lage und Intensität der Interferenzen vollkommen verschieden sind, sondern auch Form I im Gegensatz zu Form II gegenüber organischen Flüssigkeiten reversible Gitteränderungen zeigt. Ausserdem fällt auf, dass auch bei bester Aufnahmetechnik von Form I nur unscharfe Interferenzen erhalten werden können, während Form II scharfe Interferenzen liefert (vgl. Fig. 6 und 7 in der III. Mitteilung).

Aus Acetylcellulose I gehen nach der Desacetylierung Cellulosefasern hervor, die überwiegend dem Kristallbau der natürlichen Fasern

<sup>1)</sup> C. TROGUS und K. HESS, IV. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 6, 1. 1929.

<sup>2)</sup> K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Chem. (B) 5, 161. 1929.

entsprechen, aus Acetylcellulose II wird ein Kohlenhydrat vom Kristallbau der Hydratcellulose gewonnen. Die Beziehung beider Formen zueinander blieb unbekannt; nach dem Ergebnis der Verseifung scheint Acetat I der natürlichen Cellulose, Acetat II der Hydratcellulose nahezustehen.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die wir zur Klärung der fraglichen Beziehung unternommen haben.

### Über den Einfluss der Temperatur auf den Gitterbau der Acetylcellulose bei Abscheidung aus Lösungen.

Löst man die nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> dargestellte faserförmige Acetylcellulose I z. B. in Pyridin und dunstet das Pyridin bei verschiedenen Temperaturen ab (die Destillations-

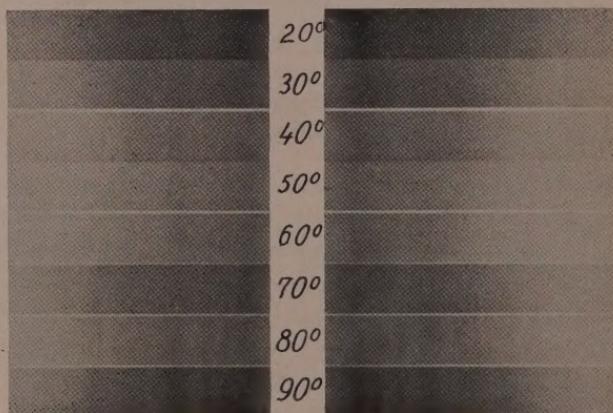


Fig. 1. Röntgendiagramme von Triacetylcellulose, bei verschiedener Temperatur aus 0,2%iger Pyridinlösung durch Eindunsten abgeschieden. Ausgangsmaterial faseriges Triacetat aus natürlicher Ramiefaser bei 55° dargestellt. Die eingetragenen Temperaturen sind die Abscheidungstemperaturen.

geschwindigkeit war durch Variation des Druckes in allen Fällen annähernd gleich gehalten worden), so zeigen die Abscheidungsprodukte Röntgendiagramme, die in ihrem Charakter von der Abscheidungs-

<sup>1)</sup> Die in der III. Mitteilung, S. 165 angegebene Vorschrift lässt sich noch so variieren, dass unter bester Erhaltung des Faserverbands die Acetylierung bis zum Triacetat in wenigen Minuten gelingt. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

temperatur abhängen. In Fig. 1 sind die Diagramme<sup>1)</sup> der bei der in der Figur angegebenen Temperatur erhaltenen Abscheidungsprodukte wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich im Temperaturintervall zwischen 70° und 80° der Kristallbau der Abscheidungsprodukte sprunghaft ändert, und zwar scheidet sich oberhalb dieser Temperatur ein Triacetat aus, das das Röntgendiagramm der Acetylcellulose II zeigt. Eine weitere Änderung im Diagramm scheint bei den Präparaten vorzuliegen, die unterhalb 30° abgeschieden werden. Die Verschiedenheit der Diagramme unterhalb 30° und oberhalb 40° (bis etwa 70°) kommt dadurch zum Ausdruck, dass der vierte

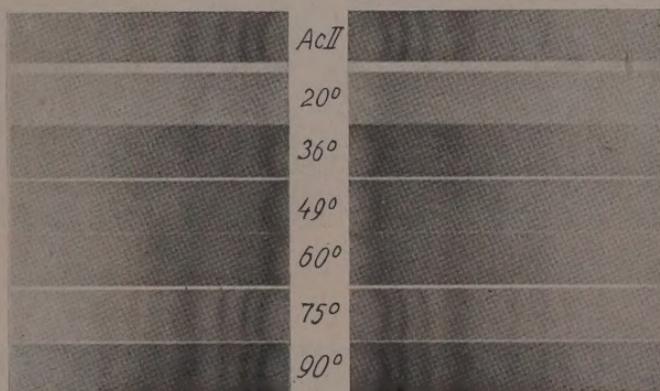


Fig. 1a. Röntgendiagramme von Triacetylcellulose, bei verschiedener Temperatur aus 2.5%iger Pyridinlösung durch Eindunsten abgeschieden. *Ausgangsmaterial kristallisiertes Triacetat II.* *Ac II* ist das Diagramm des Ausgangsmaterials. Die eingetragenen Temperaturen sind die Abscheidungstemperaturen.

Interferenzring, der in dem Röntgendiagramm oberhalb 40° eindeutig erkennbar ist, bei dem Diagramm der Präparate unterhalb 30° (wir haben die Abscheidungsprodukte bis — 15° geprüft) entweder ganz fehlt, oder bei überexponierten Aufnahmen nur mit sehr schwacher Intensität, aber sehr scharf erscheint (vgl. dazu die III. Mitteilung, S. 169, Fig. 5). Das Diagramm der Abscheidungsprodukte oberhalb 40° bis etwa 70° ist mit dem Röntgendiagramm der Acetylcellulose I identisch.

<sup>1)</sup> Alle Präparate wurden unter möglichst gleichen Bedingungen auf demselben Film hintereinander aufgenommen (vgl. H. MARK und G. v. SUSICH, Naturwiss. **17**, 804, Fig. 3. 1929). Phönixröhre 38 KV, nickelgefilterte CuK-Strahlung, je 20 Minuten belichtet.



Fig. 2. Triacetylcellulose II kristallisiert, im polarisierten Licht (1:230).

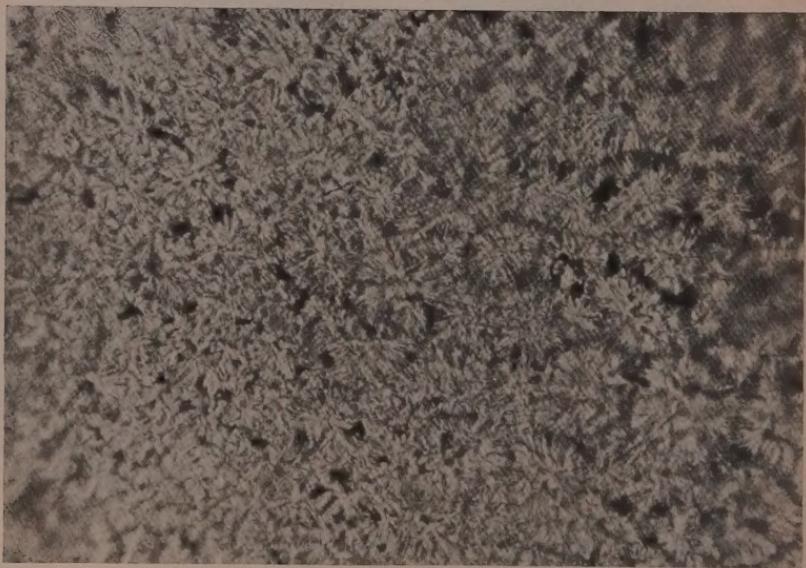


Fig. 2a. Triacetylcellulose II kristallisiert, im gewöhnlichen Licht (1:230).

In Fig. 1a sind die Röntgendiagramme der bei der in der Figur angegebenen Temperatur erhaltenen Abscheidungsprodukte aus Pyridin wiedergegeben, die man erhält, wenn man von Acetylcellulose II ausgeht. Dabei wurde ein Präparat verwendet, das in deutlichen Nadelchen kristallisiert ist (vgl. Fig. 2 und 2a).

Bei den entsprechenden Temperaturen treten dieselben Röntgendiagramme der Abscheidungsprodukte auf, wie im Falle der Fig. 1.

Die beobachtete Erscheinung der Umwandlung ist streng reversibel in dem Sinne, dass man von jeder Form ausgehend bei entsprechender Temperatur jede andere Form abscheiden kann.

Für die Beurteilung der Unterschiede der Röntgendiagramme bemerken wir, dass nicht nur Unterschiede in der Lage der Interferenzen, sondern auch grosse Unterschiede in der relativen Intensität zu beobachten sind, so dass eine Verschiedenheit des Kristallbaues der in Frage stehenden Präparate kaum durch andere Ursachen, wie verschiedene Kristallitgrösse, vorgetäuscht sein dürfte (vgl. dazu auch Fig. 5 und 6).

Nach diesen Feststellungen könnte man geneigt sein anzunehmen, dass es sich in den drei verschiedenen Formen um enantiotrope Modifikationen der Acetylcellulose handelt, die Umwandlungspunkte bei etwa  $35^\circ$  und bei etwa  $75^\circ$  haben. Die Überschreitung der Temperatur von  $35^\circ$  würde dann zu Acetylcellulose I, und die Überschreitung von  $75^\circ$  zu Acetylcellulose II führen.

### Über den Einfluss des Lösungsmittels auf den Gitterbau der Acetylcellulose bei Abscheidung aus Lösungen.

Wir haben indessen beobachtet, dass diese Umwandlungstemperaturen vom *Lösungsmittel* abhängen. In Fig. 3 sind die Diagramme der Abscheidungsprodukte von Acetylcellulose aus Chloroform-Methanol (1:1) bei den in der Figur bemerkten Temperaturen wiedergegeben.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist die Umwandlung, die zum Acetat II führt, bei  $30^\circ$  bereits im wesentlichen vollzogen<sup>1)</sup>; auf jeden Fall liegt

<sup>1)</sup> Hierdurch wird verständlich, wenn wir in unserer I. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1982. 1928) beim Umfällen von Acetylcellulose aus Chloroform Acetat II erhalten haben. Die Versuche waren im Juli 1928 ausgeführt worden, wobei die Temperatur des Arbeitsraums  $25^\circ$  überstieg. Auch die von uns in der III. Mitteilung S. 168 bis 169 beschriebenen Erscheinungen sind nach den in Fig. 3 dargestellten Versuchsergebnissen geklärt. Die Schärfe des Röntgendiagramms der Acetylcellu-

der Umwandlungspunkt zwischen 18° bis 30°. Eine kleine Veränderung im Diagramm beobachtet man noch bis zur Abscheidungstemperatur von 50°, indem der Durchmesser einzelner Ringe sich noch um eine Kleinigkeit zu vergrössern scheint<sup>1)</sup>. Die in Pyridin beobachtbare Umwandlung bei etwa 35° ist bei Abscheidung aus Chloroform-Methanol noch nicht beobachtet worden, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Abscheidungstemperatur in zu grossen Intervallen variiert wurde. Aus Eisessig scheidet sich zwischen 20° und 100° nur Acetat II ab, wobei man mit zunehmender Temperatur

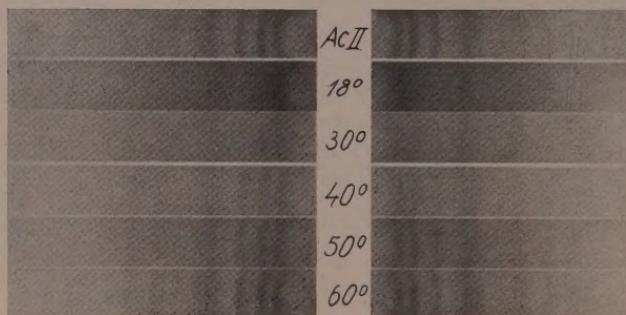


Fig. 3. Röntgendiagramme von Triacetylcellulose bei verschiedener Temperatur aus 2.5% iger Lösung [Chloroform-Methanol (1:1)] durch Eindunsten abgeschieden. Ausgangsmaterial kristallisiertes Triacetat II (dasselbe Präparat wie für Fig. 1a). Ac II ist das Diagramm des Ausgangsmaterials. Die eingetragenen Temperaturen sind die Abscheidungstemperaturen.

lose II hängt in erster Linie von der Temperatur der Abscheidung ab — einwandfreie Aufnahmetechnik vorausgesetzt. Im Zusammenhang hiermit steht die Grösse der Kristallite. Es kommt scheinbar noch ein Einfluss der Konzentration hinzu, der wohl so zu verstehen ist, dass Verzögerungserscheinungen der Umwandlung um so leichter vermieden werden, je homogener die Lösung ist, d. h. je weitgehender die in konzentrierten Lösungen noch leicht vorkommenden strukturierten Zellwandelemente zerteilt worden sind (vgl. dazu S. 175 in der III. Mitteilung). Aus diesem Grunde dürften auch die Diagramme von Acetat II immer etwas unschärfer ausgefallen sein, wenn man bei den Umwandlungsversuchen unmittelbar von der acetylierten Faser ausgeht. Geht man dabei von Acetat aus, das einmal bereits in makrokristalliner Form des Acetats II vorgelegen hat, so sind die Diagramme klarer; man vgl. dazu z. B. Fig. 1 und 1a. — Man hat mitunter Gelegenheit zu beobachten, dass Faserderivate der Cellulose, die zunächst ein scharfes Röntgendiagramm liefern, beim langen Lagern unschärfere Diagramme geben. Wir halten es für möglich, dass dieses Verhalten auf derartigen Umlagerungen beruht, die sich infolge Verzögerung erst allmählich beim Lagern vollziehen.

1) Mischkristallbildung?

eine Verschärfung der Interferenzen und Zunahme der Gesamtintensität beobachtet, was beides auf eine Vergrösserung der Kristallitgrösse mit Erhöhung der Temperatur hindeutet.

Die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Natur des Lösungsmittels ist mit der Deutung der Verbindungen als polymorphe Modifikationen, die sich nur durch eine verschiedene kristallographische Symmetrie unterscheiden, nicht gut vereinbar. Die Polymorphie verschwindet naturgemäss in Lösung, so dass, wenn man z. B. von der OSTWALDSchen Stufenregel absieht, bei langsamer Abscheidung nur die Temperatur für die jeweils zu erhaltende Form massgebend sein sollte. Besteht ein spezifischer Einfluss des Lösungsmittels auf die sich bei entsprechender Temperatur abscheidende Kristallform, so müssen immer auch spezifisch chemische Umlagerungen im Molekül in Betracht gezogen werden. Auf Grund der oben nachgewiesenen Reversibilität dürfte diese Umlagerung durch ein Gleichgewicht von vielleicht zwei Substanzen charakterisiert sein, das von Temperatur und Lösungsmittel abhängt. Als bekannte Beispiele dieser Art sei an die Keto-Enoldesmotropie der Ketone und an die  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umlagerung der Zucker erinnert. Selbstverständlich muss man berücksichtigen, dass die im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommenden Verhältnisse nicht denen in Lösung vollkommen zu entsprechen brauchen. Sie werden dies in um so geringerem Masse tun, als die bei der Abscheidung erfolgenden Konzentrationsverschiebungen einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts nehmen<sup>1)</sup>. Es bedarf indessen weiterer Untersuchung, um den vorliegenden Vorgang, der für die präparative Cellulosechemie bedeutungsvoll ist, eindeutig zu charakterisieren.

### Über die Bedingungen der Bildung von Acetylcellulose I und Acetylcellulose II im Faserverband.

Auf Grund des nachgewiesenen Einflusses der Temperatur auf den Kristallbau der aus Lösungen abgeschiedenen Acetylcellulose lag es nahe, diesen Einfluss auch für die Acetylcellulose im *Faserverband* anzunehmen. Da für Umwandlungen im festen Zustand nach zahlreichen Erfahrungen auf anderen Gebieten mit Verzögerungserscheinungen gerechnet werden muss, die das Bild verschleieren können, haben wir den Einfluss der Temperatur auf den Kristallbau der faserigen Acetylcellulose nicht an den bereits acetylierten Fasern unter-

1) Vgl. O. DIMROTH, Lieb. Ann. 377, 127. 1910.

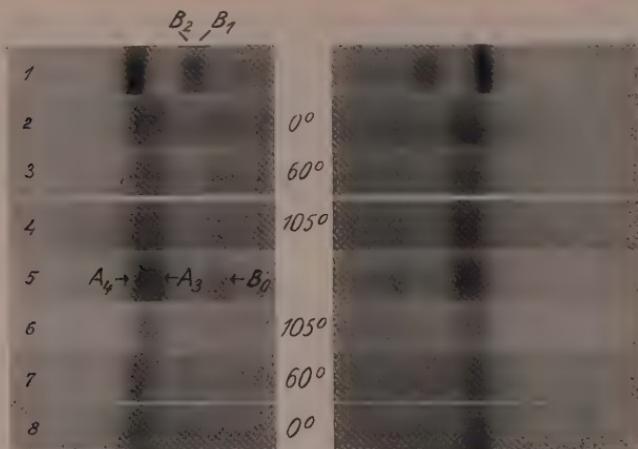


Fig. 4. Ausgeblendeter Äquator von Faserdiagrammen der Verseifungsprodukte faseriger Triacetylcellulose, die bei verschiedenen Temperaturen dargestellt wurden. Aufnahme 2 bis 4 aus mercerisierten Fasern, Aufnahme 6 bis 8 aus natürlichen Fasern. Die eingetragenen Temperaturen sind die Darstellungstemperaturen der Acetate. Aufnahme 1 entspricht den natürlichen Fasern, Aufnahme 5 den mercerisierten Ausgangfasern.



Fig. 4a. Vollaufnahme, entsprechend Aufnahme 2 in Fig. 4.

sucht, sondern wir haben die Abhängigkeit des Röntgenbilds der Acetylfasern bei der Darstellung der Acetylcellulose im Faserverband bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Da die Acetylcellulose II sich nach unseren früheren Feststellungen von der Hydratcellulose ableitet, gingen wir zuerst von *mercerisierten Ramiefasern* aus, die das in Fig. 4 Aufnahme 5 wiedergegebene Hydratcellulosediagramm zeigten. Diese Fasern wurden im Temperaturintervall von 0° bis 105° unter sonst gleichen Bedingungen acetyliert. Das Reaktionsmedium war Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Benzol für die Temperaturen bis 80°; oberhalb 80° wurde Benzol durch Toluol ersetzt. Der Erfolg entsprach der Erwartung. Es bilden sich bei den entsprechenden Temperaturen die faserigen Triacetate, die Diagramme mit Faserorientierung zeigten, die denen in Fig. 1 und 1a wiedergegebenen entsprechen. Fig. 5 stellt das Faserdiagramm der Triacetylcellulose II dar (Darstellungstemperaturen zwischen 80° bis 105°). Hierdurch ist dieses wichtige Diagramm in schöner Form und gut reproduzierbar leicht zugängig geworden. In Tabelle 1 ist die Ver-

Tabelle 1. Vergleich der Interferenzen des Faserdiagramms von Triacetylcellulose II mit denen des DEBYE-SCHERRER-Diagramms von Triacetylcellulose II in Form mikroskopischer Nadelchen kristallisiert.

Interferenz	Faserdiagramm			Nr. des Ringes	DEBYE-SCHERRER-Diagramm		
	Inten- sität	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 1000$	$d$ in Å		Inten- sität	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 1000$	$d$ in Å
A <sub>1</sub>	s.st.	5.3	10.60	1	s.st.	5.4	10.43
A <sub>2</sub>	s.st.	8.4	8.54	2	s.st.	8.3	8.62
A <sub>3</sub>	st.	13.5	6.65	3	st.	13.5	6.67
A <sub>4</sub>	st.	21.4	5.27				
II <sub>0</sub> <sup>1)</sup>	st.	22.1	5.20	4	st.	22.7	5.12
I <sub>1</sub> <sup>2)</sup>	m.st.	23.4	5.04				
A <sub>5</sub>	mst-sch.	27.4	4.68	5	m.st.	25.7	4.83
A <sub>6</sub>	mst-sch.	34.3	4.18	6	m.sch.	34.3	4.18
A <sub>7</sub>	mst.	42.3	3.76	7	sch.	40.6	3.83
III <sub>0</sub> <sup>3)4)</sup>	mst.	50.5	3.43	8	sch.	53.5	3.33
III <sub>1</sub> <sup>3)</sup>	mst.	55.0	3.29	9	s.sch.	63.2	3.06

<sup>1)</sup> Hieraus Faserperiode berechnet 10.4 Å. <sup>2)</sup> Schwer zu vermessen.

<sup>3)</sup> Schlecht aufgeteilt. <sup>4)</sup> Hieraus Faserperiode berechnet 10.29 Å.

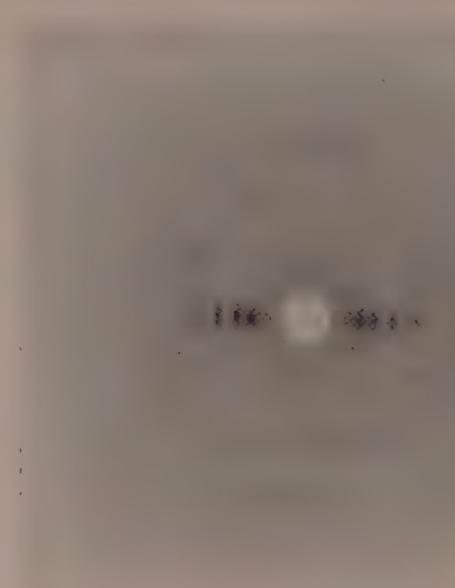


Fig. 5. Röntgendiagramm von Triacetylcellulose II in Faserorientierung. Plattenabstand 51·5 mm. Natürliche Grösse.



Fig. 6. Röntgendiagramm von Triacetylcellulose, erhalten durch Acetylierung mercerisierter Ramie bei 60°. Plattenabstand 51·5 mm. Natürliche Grösse.

messung des Diagramms im Vergleich mit dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm mikrokristalliner Acetylcellulose II wiedergegeben.

Fig. 6 entspricht dem Diagramm des Faseracetats, das durch Acetylierung der *mercerisierten* Faser bei 60° erhalten wurde, und das mit dem Diagramm des Abscheidungsprodukts entsprechender Temperatur aus Pyridin identisch ist. Dieses Diagramm erscheint weitgehend identisch mit dem früher aus *natürlicher* Ramie bei entsprechender Temperatur dargestellten faserigen Triacetat I (vgl. III. Mitteilung, S. 162).

Die Diagramme der Faserpräparate, die unterhalb 30° erhalten werden, ähneln denen der Acetylcellulose I, sie sind aber nicht vollständig identisch, was besonders an den Interferenzen  $A_0$  zum Ausdruck

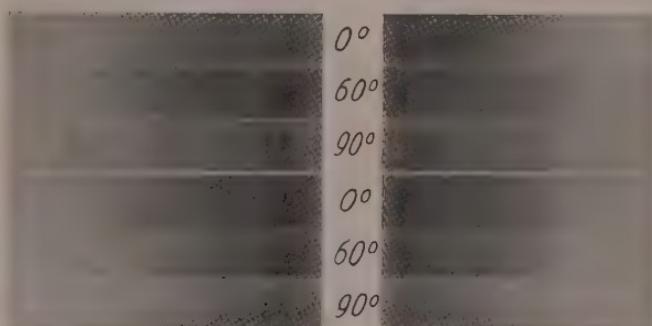


Fig. 7. Ausgeblendeter Äquator von Röntgendiagrammen von Triacetylcellulose, dargestellt im Faserverband bei verschiedenen Temperaturen. Die ersten drei Aufnahmen entsprechen natürlicher Cellulose als Ausgangsmaterial, die drei letzten Aufnahmen mercerisierter Cellulose als Ausgangsmaterial.

kommt, die einerseits mit abnehmender Temperatur intensiver und schärfer werden, andererseits mit abnehmender Temperatur ein wenig näher an den Durchstosspunkt zu rücken scheinen.

Unter denselben Bedingungen wurden auch die Acetate aus *natürlichen* Ramiefasern dargestellt, wobei annähernd ähnliche Verhältnisse, wie bei Verwendung mercerisierter Ramiefasern aufgefunden wurden. Doch ist festzustellen, dass die Umwandlung in das Acetat II bei der Darstellung bei 105° unter den von uns benutzten Reaktionsbedingungen nicht immer so vollständig ist, wie beim Acetylieren von mercerisierten Ramiefasern<sup>1)</sup>. In Fig. 7 sind die ausgeblendeten

<sup>1)</sup> Eine Ursache hierfür dürfte darin bestehen, dass bei der Acetylierung von natürlichen Fasern bei höherer Temperatur neben der Acetylierungsgeschwindigkeit

Äquatorialinterferenzen der typischen Präparate einander gegenübergestellt.

Zusammenfassend heben wir hervor, dass bei dem in Frage stehenden sauren Verfahren<sup>1)</sup> Triacetylcellulose II vorwiegend entsteht, wenn man bei der Acetylierung bei Temperaturen arbeitet, die etwa 80° übersteigen. Bei Acetylierungstemperaturen von etwa 30° abwärts erhält man vorwiegend Triacetylcellulose I<sup>2)</sup>. Zwischen etwa 30° bis 80° erhält man Mischungen von Triacetylcellulose I und II, die nur scheinbar einheitlichen Formen entsprechen<sup>3)</sup>.

Die früher für das bei 55° erhaltene Faseracetat benutzte Bezeichnung Triacetylcellulose I trifft nach dieser Feststellung nicht mehr exakt zu. Man sollte daher diese Bezeichnung für das Acetat vorbehalten, das als Komponente in den Mischpräparaten enthalten ist und das in reiner Form bisher noch nicht erhalten werden konnte. Wir behalten aber der Einfachheit halber diese Bezeichnung vorläufig für diese Präparate bei.

---

die Umlagerungsgeschwindigkeit eine Rolle spielt, zumal unter den von uns gewählten Bedingungen die Acetylierung bis zum Triacetat in wenigen Minuten erfolgt. Acetyliert man z. B. mit Essigsäureanhydrid-Eisessig in Gegenwart von Kaliumacetat bei ähnlichen Temperaturen, wobei die Acetylierungsgeschwindigkeit gering ist (Reaktionsdauer 50 bis 100 Stunden), so erhält man sowohl von mercerisierter, als auch von natürlicher Cellulose ausgehend ein Fasertriacetat, das ohne Störung das Diagramm der Acetylcellulose II liefert, und das nach der Verseifung in beiden Fällen das Diagramm der mercerisierten Cellulose gibt. Wir verdanken die Kenntnis, dass die von NÁRAY-SZABÓ und v. SUSICH (Z. physikal. Chem. **134**, 268. 1928) röntgenographisch untersuchte faserige Acetylcellulose nach diesem Verfahren aus mercerisierten Fasern bereitet worden war, einer freundlichen Mitteilung von Herrn v. SUSICH. Das praktisch „unlösliche“ Faseracetat kann durch mehrtägiges Schütteln mit Glasperlen und Chloroform dispergiert werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur erhält man einen Film, der nach dem Röntgendiagramm den Kristallbau von Acetat I zeigt.

<sup>1)</sup> Wir beschränken diese Aussage vorläufig ausdrücklich nur auf dieses Verfahren. <sup>2)</sup> Wie weit die an Acetat I beobachtete reversible Gitteraufweitung von der Umwandlung Acetat I  $\rightleftharpoons$  Acetat II berührt wird, bedarf sorgfältiger Prüfung. Wir kommen erst später auf diese Frage zurück, wenn noch mehr Versuchsmaterial an anderen Estern der Cellulose vorliegt; vgl. dazu auch die folgende Mitteilung. <sup>3)</sup> Das von HESS und LJUBITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1460. 1928) beschriebene Acetat der Cellulose wird durch Behandeln von Cellulose mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei 40° bis 70° erhalten. Die früher auffallende Form des Diagramms (vgl. III. Mitteilung, S. 163) wird jetzt verständlich. Das Acetat muss als ein Mischacetat im Sinne obiger Ausführungen betrachtet werden.

## Über die Beziehung von Acetylcellulose I und Acetylcellulose II zu natürlicher Cellulose und Hydratcellulose.

Zur weiteren Beurteilung dieser verschiedenen Formen der Triacetylcellulose ist der Vergleich der Röntgendiagramme der Verseifungsprodukte wichtig. In Fig. 4 sind die ausgeblendeten Äquatorialinterferenzen der den Acetaten entsprechenden desacetylierten Fasern wiedergegeben. Aufnahme 1 in dieser Figur entspricht zum Vergleich dem Diagramm natürlicher Fasern, Aufnahme 4 dem mercerisierter Fasern, und zwar in beiden Fällen demselben Material, aus dem die verschiedenen Faseracetate dargestellt worden sind. Aufnahmen 2 bis 4 entsprechen den Diagrammen der acetylfreien Faser aus Acetylcellulose, dargestellt aus mercerisierten Ramiefasern bei  $0^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $105^\circ$ . Aufnahmen 6 bis 8 entsprechen den Diagrammen der acetylfreien Fasern der Acetate, die aus natürlicher Ramiefaser bei  $105^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $0^\circ$  gewonnen worden sind. Aus dem Vergleich der Aufnahmen 2 und 5 geht hervor, dass der Mercerisierungseffekt durch Acetylierung bei tiefer Temperatur und nachfolgender Verseifung des Acetats zum Teil rückgängig wird. Neben den wiederauftretenden charakteristischen Äquatorialinterferenzen der natürlichen Cellulose sind noch Andeutungen der für die Hydratcellulose charakteristischen Interferenzen vorhanden, die aber um so mehr verschwinden, je tiefer man mit der Darstellungstemperatur für die Acetylcellulose heruntergeht. Während im Diagramm 5 der Fig. 4 die Celluloseinterferenzen  $B_1B_2$  vollständig verschwunden sind, treten sie im Diagramm 2 wieder auf. Da die Reproduktion der Aufnahmen der Fig. 4 in der Verschiebekamera diese Erscheinung nicht deutlich genug wiedergibt, geben wir das unter denselben Aufnahmebedingungen erhaltene Volldiagramm dieses Präparats in Fig. 4a wieder. Weiterhin sind die Intensitäten der Interferenzen  $A_3A_4$  im Diagramm 5 der Fig. 4 praktisch gleich, während im Diagramm 2 das Intensitätsverhältnis  $A_3:A_4$  wesentlich zugunsten von  $A_4$  verschoben erscheint (vgl. auch Fig. 4a). Gleichzeitig nimmt die Intensität der Interferenz  $B_0$  ab. Schliesslich hat im Diagramm 2 der Abstand  $A_4 - A_4'$  gegenüber dem im Diagramm 5 zugenommen. Alle diese Änderungen im Diagramm 2 liegen in Richtung der Umwandlung der mercerisierten Cellulose in natürliche Cellulose.

Wir haben allgemein die Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung von Estern der Cellulose im Faserverband mit zunehmender Temperatur Präparate entstehen, die schärfere Röntgendiagramme zeigen. Dies hängt offenbar damit zusammen, dass bei höherer Temperatur im Sinne obiger Beobachtungen einheit-

lichere Präparate entstehen, die infolgedessen grössere Kristallite enthalten [entweder infolge von Neubildung<sup>1)</sup> oder topochemischer Umbildung]. Die Verringerung der Kristallitgrösse bei Umsetzung bei tieferer Temperatur bedeutet eine Komplikation für den Vergleich der Röntgendiagramme der Cellulosefasern vor und nach der Acetylierung und Verseifung in dem Sinne, dass z. B. die Interferenzen  $A_3A_4$  auf dem Äquator der Fig. 4a infolge Kristallitverkleinerung nicht mehr scharf voneinander abgegrenzt sind.

Bei mittleren und tiefen Temperaturen, bei denen noch Mischungen von Acetat I und II entstehen, wird die Teilchenverkleinerung um so stärker, je länger das Präparat mit dem Reaktionsmedium in Berührung war. Das hat zur Folge, dass die Verschmierung der Intensitäten  $A_3A_4$  in den Verseifungsprodukten in diesem Temperaturbereich mit der Reaktionsdauer zunimmt. Die oben beschriebene Revision wird in Übereinstimmung damit um so deutlicher erkennbar, je kürzer die Acetylierungszeit bei diesen Temperaturen ist.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn man bei der Acetylierung bei verschiedenen Temperaturen von natürlicher Cellulose ausgeht, vgl. dazu die Diagramme 6, 7 und 8 der Fig. 4.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der reversiblen Umwandlung des Acetats II in Acetat I eine Veränderung des Gitters der Verseifungsprodukte im Sinne einer Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose parallel geht. Eine vollständige Revision von Hydratcellulose in Cellulose ist unter den bisher gewählten Bedingungen indessen noch nicht erzielt worden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, dass auch die bei 0° acetylierten natürlichen Fasern nach der Verseifung (Methanol-NaOH 4% ig bei 0°) einen schwachen Mercerisationseffekt im Röntgendiagramm zeigen.

Folgert man aus den vorangehenden Umwandlungsversuchen an Acetylcellulose, dass ein von Temperatur und Lösungsmittel abhängiges Gleichgewicht zwischen Acetylcellulose I und Acetylcellulose II besteht, und leitet sich Acetylcellulose I überwiegend von natürlicher Cellulose, Acetylcellulose II von Hydratcellulose ab, so muss man aus dem schwachen Mercerisationseffekt im Falle der Acetylierung von natürlichen Fasern bei 0° und der unvollständigen Revision des Mercerisationseffekts bei der Acetylierung mercerisierter Fasern bei 0° schliessen, dass auch bei 0° das Gleichgewicht der Acetate noch nicht soweit zugunsten des Acetates der natürlichen Cellulose verschoben ist, dass man zu einer vollständigen Revision kommen kann. Es wird notwendig sein, die an der Acetylcellulose gewonnenen Erfahrungen

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Beobachtungen bei der Abscheidung von Acetylcellulose aus Eisessig bei verschiedenen Temperaturen (S. 6).

auch auf andere Derivate der Cellulose zu übertragen, bei denen möglicherweise diese Gleichgewichte experimentell günstiger liegen.

Mit der Festlegung der Reversionsbedingungen der Acetate ineinander, für die nach den obigen Ausführungen Temperatur und Natur des Lösungsmittels ausschlaggebend sind, sind also gleichzeitig auch Reversionsbedingungen für die Umwandlung der Hydratcellulose in die Form der natürlichen Cellulose gefunden. Folgert man, dass die Umlagerung der Acetate auf der Verschiebung eines von Temperatur und Lösungsmittel abhängigen Gleichgewichts zwischen zwei chemisch-konstitutiv verschiedenen Acetaten beruht, so muss auch für die Umwandlung von Cellulose in Hydratcellulose und umgekehrt ein ähnlicher Mechanismus in Frage kommen<sup>1)</sup>.

Bei der Beurteilung des Zusammenhangs zwischen den Acetaten und den entsprechenden Verseifungsprodukten ist zu beachten, dass das dem in Frage stehenden Gleichgewicht Acetat I  $\rightleftharpoons$  Acetat II entsprechende Gleichgewicht Cellulose  $\rightleftharpoons$  Hydratcellulose nur im heterogenen System zugänglich ist, und dass man den Einfluss der Verseifungsbedingungen auf die Umlagerung der entstehenden Kohlenhydrate noch nicht kennt.

Bekanntlich werden die Eigenschaften der natürlichen Cellulosefasern durch Mercerisation, d. h. Behandlung mit Ätzalkalien bei Raumtemperatur weitgehend geändert<sup>2)</sup>. Diese Änderung bezieht sich auf das Quellungsvermögen der Fasern, erhöhte Anfärbbarkeit, veränderte Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Umsetzungen, veränderte Festigkeit, sowie auf die Viscosität entsprechender Lösungen, die aus den Fasern vor und nach der Mercerisation hergestellt werden. Da während der Mercerisation der Fasern die oben behandelte Änderung im Röntgendiagramm erfolgt, so neigt man vielfach zu der Auffassung, dass die Änderung in den genannten Eigenschaften mit der Gitteränderung der Faser im Zusammenhang steht. Wichtige Beobachtungen der neueren Zeit lehren aber, dass ein unmittelbarer Zu-

<sup>1)</sup> Bei dieser Betrachtungsweise der beobachteten Erscheinungen wird es verständlich, dass ein Cellulosederivat, das aus natürlicher Faser dargestellt worden ist, und das nach der Regenerierung überwiegend natürliche Fasern zurückliefert, beim Auflösen in neutralen Medien und nachfolgender Regenerierung zum Kohlenhydrat Hydratcellulose ergibt. Diese interessanten Versuche, die bekanntlich R. O. HERZOG und Mitarbeitern zu verdanken sind, brauchen also nicht für einen ausschließlich physikalischen Charakter des Übergangs von natürlicher Cellulose in Hydratcellulose zu sprechen. <sup>2)</sup> Vgl. J. R. KATZ in K. HESS, Chemie der Cellulose, S. 748.

sammenhang zwischen dem Röntgeneffekt und diesen äusseren Eigenschaften der Faser nicht in Frage kommen kann, dass vielmehr die oben angeführten Eigenschaften weitgehend in den morphologischen Verhältnissen der natürlichen Fasern begründet sind. Es ist daher auch nicht zu erwarten, dass der im vorangehenden geführte Nachweis einer Reversion des Röntgeneffekts auch eine Reversion dieser Eigenschaften bedeutet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für eine Unterstützung zu danken, die auch diese Arbeit uns ermöglicht hat.

# Über Gitteränderungen der Nitrocellulose<sup>1)</sup>.

(Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VI.<sup>2)</sup>)

Von

Carl Trogus, Kurt Hess und J. R. Katz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 29.)

Ebenso wie Acetylcellulose erleidet auch Nitrocellulose im Faserverband bei Berührung mit organischen Flüssigkeiten eine charakteristische Gitteränderung, die nach dem Abdunsten der Flüssigkeit zum grössten Teil reversibel ist. Die Erscheinung scheint im Zusammenhang mit der Celluloidbildung und der Celluloseesterlackbildung zu stehen.

Nachdem durch die vorangehenden Arbeiten über Acetylcellulose<sup>3)</sup> nachgewiesen worden ist, dass für die Existenz verschiedener Formen eines Cellulosederivates Temperatur und Lösungsmittel von ausschlaggebender Bedeutung sind, lag es nahe, diese Verhältnisse auch an anderen Cellulosederivaten zu prüfen.

In Anlehnung an die Beobachtung, dass Acetylcellulose I im Faserverband mit organischen Flüssigkeiten im Bereich der begrenzten Quellung eine reversible Gitteränderung zu erkennen gibt, haben wir zunächst die faserige Nitrocellulose auf diesen Effekt geprüft. Auch an diesem wichtigen Ester ist der Effekt feststellbar. Während er aber bei der Acetylcellulose I nach den bisherigen Beobachtungen nur zu einer Änderung der Lage der äquatorialen Interferenzen bei einer nur geringen bzw. kaum feststellbaren Verschiebung ihrer relativen Intensitäten führt, beobachtet man bei der faserigen Nitrocellulose einen sehr weitgehenden Umbau des gesamten Gitters.

In Fig. I ist das Faserdiagramm der verwendeten Nitrocellulose (Ramie) wiedergegeben. Es entspricht weitgehend dem bekannten

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur; Herr J. R. KATZ teilte den beiden erstgenannten Autoren nach Kenntnisnahme der vorliegenden Mitteilung mit, dass er unabhängig von ihnen mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei. Wir veröffentlichen daher diese Abhandlung gemeinsam und werden in Zukunft das Thema auch gemeinschaftlich weiter verfolgen.

K. Hess.

<sup>2)</sup> V. Mitteilung vorangehend. <sup>3)</sup> KURT HESS und CARL TROGUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1982. 1928. Z. physikal. Chem. (B) **5**, 161. 1929. (B) **7**, 1. 1930.

Diagramm nitrierter Ramiefasern<sup>1</sup>). Die von uns nach einem besonderen Verfahren<sup>2</sup>) hergestellte Nitroramie hatte einen Stickstoffgehalt von 13·1% (für Trinitrocellulose berechnet sich 14·14%). Der Faserverband war vorzüglich erhalten.

Die Fasern wurden in Gemischen von organischen Flüssigkeiten eingelegt. Als Flüssigkeitsgemisch erwies sich vorläufig Methanol-Cyclohexanon besonders geeignet, und zwar für das von uns verwendete Faserpräparat in dem Verhältnis 2·5 Vol Cyclohexanon und 8 Vol



Fig. 1. Faserröntgendiagramm von Nitrocellulose (13·1% N). Plattenabstand 51·5 mm. Natürliche Grösse.

Methanol. Man beobachtete dabei, dass die Fasern nach etwa 1 bis 5 Minuten langer Einwirkung stark zu quellen beginnen. Sie werden durchscheinend, verdicken sich stark quer zur Faserachse und schrumpfen in der Faserachse etwa auf ein Drittel bis ein Viertel ihrer ursprünglichen Länge zusammen. Diese Formveränderungen der Fasern erfolgen bei Verwendung des angegebenen Mischungsverhältnisses so schnell, dass sie sich in sehr eindrucksvollen Bewegungen der Fasern in dem

<sup>1)</sup> ST. V. NÁRAY-SZABÓ und G. V. SUSICH, Z. physikal. Chem. **134**, 265. 1928.  
<sup>2)</sup> Über dieses Verfahren wird an anderem Orte berichtet.

Quellungsmedium äussern. Nimmt man die Fasern in diesem Zustand aus dem Quellungsmittel heraus, taucht sie etwa  $\frac{1}{2}$  Minute in Methanol und lässt sie unter vorsichtigem Glattstreichen  $\frac{1}{4}$  Stunde an der Luft trocknen, so geben sie senkrecht zur Faserachse durchleuchtet das Diagramm der Fig. 2, das ohne weiteres den Umbau des ursprünglichen Gitters erkennen lässt.

Das Diagramm ist sowohl in den Interferenzen auf dem Äquator, als auch auf den Schichtlinien von dem der Fig. 1 verschieden, im

Fig. 2.

Fig. 2. Faserröntgendiagramm der mit Cyclohexanon-Methanol (2,5:8) behandelten Faser. Nach *kurzer* Einwirkungsdauer des Quellungsmittels durchstrahlt. Plattenabstand 51,5 mm. Natürliche Grösse.

besonderen erscheint die Faserperiode stark verändert. Da es noch nicht feststeht, wie weit es sich in dem neuen Diagramm um ein Mischdiagramm im Sinne der vorangehenden Mitteilung handelt, so stellen wir eine quantitative Auswertung dieses Diagramms zurück. Es ist auf Grund des oberflächlichen Vergleichs von Fig. 1 und 2 möglich, dass es sich in dem neuen Diagramm um die Superposition von zwei Diagrammen handelt, von denen das eine auf Äquator und Schichtlinien (man vgl. z. B. die Interferenzen auf dem Meridian) gegenüber der Nitrocellulose vollständig verändert ist, das andere der

Lage der Interferenzen nach mit dem der Nitrocellulose identisch ist. Hervorzuheben ist die ausserordentliche Schärfe fast sämtlicher Interferenzen<sup>1)</sup>, was für die Existenz von unerwartet grossen Kristalliten in diesen Fasern spricht<sup>2)</sup>.

Setzt man die Cyclohexanonkonzentration im Quellungsgemisch herunter, z. B. auf 1 Vol Cyclohexanon zu 8 Vol Methanol, so sinkt die Quellungsgeschwindigkeit stark ab. Durchstrahlt man Fasern, die in einem derartigen Gemisch behandelt waren, bevor sie die oben beschriebenen äusseren Quellungsformen zeigen, so erhält man das



Fig. 3. Faserröntgendiagramm der mit Cyclohexanon-Methanol (1:8) behandelten Faser. Nach kurzer Einwirkungsdauer des Quellungsmittels durchstrahlt. Plattenabstand 51·5 mm. Natürliche Grösse.

Diagramm der Fig. 3, das dem Diagramm des Ausgangsmaterials (Fig. 1) noch weitgehend gleicht. Die ursprünglichen Interferenzen sind indessen unschärfer geworden und auf dem Äquator und dem Meridian erkennt man die ersten Andeutungen des Auftretens der neuen Interferenzen.

<sup>1)</sup> Das durchstrahlte Faserbündel war 0·3 bis 0·4 mm dick. Es wurde mit einer Blende von 80 mm Länge und 1 mm Durchmesser 1 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 40 KV und 10 Milliamp. bei 51·5 mm Abstand mit nickelgefilterter CuK-Strahlung durchleuchtet. <sup>2)</sup> Zu derselben Folgerung wurden wir für die Trimethylcellulose (vgl. II. Mitteilung S. 339) sowie unlängst auch für die faserige Kupfer-Alkali-Cellulose geführt (vgl. IV. Mitteilung).

Verlängert man die Einwirkungsdauer des Quellungsmittels (z. B. des mit der hohen Cyclohexanonkonzentration), so beobachtet man meist das in Fig. 4 wiedergegebene Diagramm. Ein von diesem Diagramm fast nicht zu unterscheidendes Diagramm erhält man auch, wenn man das Präparat, das das scharfe Diagramm der Fig. 2 lieferte, etwa 24 Stunden an der Luft trocknen lässt. Bei mehrtägigem Lagern des Präparats an der Luft verschwindet der Effekt vollkommen und man erhält ein unscharfes Diagramm, das mit dem der ursprünglichen Fasern weitgehend identisch zu sein scheint<sup>1)</sup>. Dasselbe Diagramm erhält man, wenn das Cyclohexanon mit Methanol ausgewaschen wird (vgl. Fig. 5).

Die in den Fig. 2 bis 5 dargestellten Diagramme stellen nur einzelne Typen dar, die bei Verwendung von Cyclohexanon-Methanol besonders leicht zu beobachten sind. Es muss aber bemerkt werden, dass damit die Zahl der Diagrammformen noch keineswegs erschöpft ist. Zur Klärung des der Erscheinung zugrunde liegenden Prozesses ist es notwendig, unter Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. durch Verkürzung der Aufnahmezeiten, den gesamten Vorgang der Quellung und Entquellung in engen Intervallen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen röntgenographisch zu verfolgen.

Die beschriebenen Erscheinungen hängen nicht nur von den Einwirkungsbedingungen des Quellungsmediums ab, sondern auch von den nitrierten Fasern selbst. So hat der Nitrierungsgrad auf den beobachteten Effekt in dem Sinne einen Einfluss, dass wir die scharfen Interferenzen nur an den Fasern beobachtet haben, die der Trinitrostufe nahekommen, was durchaus verständlich erscheint. Der Einfluss der Nitrierbedingungen auf die Erscheinungen bei der Quellung geht aber noch wesentlich weiter, indem auch bei höchstnitrierten Fasern die Bedingungen, unter denen die oben angegebenen einzelnen Diagrammformen entstehen, von der Nitriedauer und der Temperatur während der Nitrierung abhängen. Schliesslich wurde auch ein Einfluss der Vorbehandlung der für die Nitrierung verwendeten Cellulosefasern (Bleiche und andere Reinigungsoperationen) auf die oben beschriebenen Erscheinungen festgestellt.

Die beobachteten Erscheinungen bestätigen die früheren Beobachtungen an der Acetylcellulose, aus denen bereits hervorging, dass

<sup>1)</sup> Für die Unschärfe der Interferenzen gelten auch hier die Ausführungen auf S. 13 der vorangehenden Abhandlung.



Fig. 4. Wie Fig. 2, nach *langer* Einwirkungsdauer des Quellungsmittels durchstrahlt.  
Plattenabstand 51·5 mm. Natürliche Grösse.

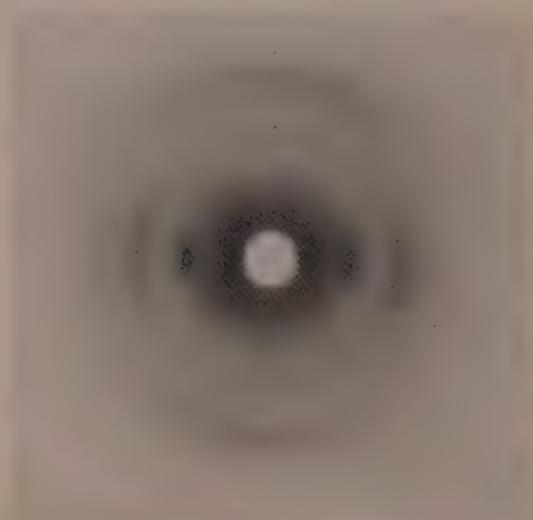


Fig. 5. Wie Fig. 2, nach Entquellung mit Methanol. Plattenabstand 51·5 mm.  
Natürliche Grösse.

faserige Cellulosederivate bereits im Stadium der begrenzten Quellung Gitteränderungen erleiden. Aus den vorangehenden Beobachtungen an der Nitrocellulose geht in erhöhtem Masse hervor, dass die Micelle der Cellulosefasern bzw. ihrer Derivate gegenüber Lösungsmitteln sehr labile Gebilde sind. Vergleicht man das scharfe Diagramm der Fig. 2 mit den unscharfen Diagrammen der anderen Quellungszustände (Fig. 3 und 4 sowie auch Fig. 5), so kann man zu der Überzeugung kommen, dass die bei Cellulosederivaten so häufig zu beobachtenden unscharfen Diagramme nicht nur der Ausdruck für kleine Kristallite sind, sondern dass derartige Fasern auch keine einheitlichen Zustände des Cellulosederivats beherbergen, vielmehr Mischungen verschiedener Zustände, die nach den Erfahrungen der vorangehenden Arbeit durch von Temperatur und Lösungsmittel abhängige Gleichgewichte charakterisiert sein dürften. Wahrscheinlich ist es im besonderen die infolgedessen bestehende chemische Uneinheitlichkeit dieser Fasern, die die Ausbildung einheitlicher Gitter verhindert.

Fragt man nach der Ursache der bei der faserigen Nitrocellulose so auffällig hervortretenden Gitteränderung bei der Berührung der Fasern mit dem Quellungsgemisch Cyclohexanon-Methanol, so liegt ein Vergleich mit den Verhältnissen nahe, die unlängst bei der Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Cellulosefasern untersucht worden sind<sup>1)</sup> und die dadurch charakterisiert sind, dass den Quellungs- und Lösungerscheinungen Verbindungsbildung zwischen der Cellulose und dem Reagens vorangeht. Wegen der grundsätzlichen Gleichartigkeit der Beobachtungen bei dem System Nitrocellulose—Cyclohexanon—Methanol liegt es nahe, auch hier zunächst Verbindungsbildung zwischen Nitrocellulose und dem Quellungsmedium anzunehmen. Dass dafür Cyclohexanon und nicht Methanol in Frage kommt, geht daraus hervor, dass die Nitrocellulosefaser gegen Methanol allein indifferent ist.

Wir haben daraufhin eine grosse Menge anderer Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Nitrocellulosefasern geprüft und gefunden, dass ähnliche äussere Quellungerscheinungen der Fasern und ähnliche Gitteränderungen auch andere Ketone wie Aceton, Methyläthylketon und Campher zeigen. Im besonderen beobachtet man auch bei Campher-Methanol die Ausbildung neuer Äquatorialinterferenzen, die aber eine andere Lage zu haben scheinen als im Falle des Cyclohexanons.

<sup>1)</sup> K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 401. 1929.

Ähnlich wirken ferner andere technisch wichtige Weichmachungsmittel<sup>1)</sup> wie Triphenylphosphat, Diäethylphthalat und zahlreiche andere Substanzen. Wir haben es demnach mit einer allgemeiner gültigen Erscheinung zu tun, die deshalb Interesse verdient, weil sie auf der Bildung neuer chemischer Verbindungen zu beruhen scheint, die möglicherweise den Charakter von organischen Koordinationsverbindungen haben<sup>2)</sup>, und deren Aufklärung für das Celluloseproblem nicht weniger wichtig erscheint, als für die technisch wichtigen Probleme der Celluloid- und Celluloseesterlackbildung.

Mit der systematischen Ausarbeitung dieser Beobachtungen sind wir beschäftigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für Mittel, die diese Untersuchung ermöglicht haben, unseren ergebensten Dank aus.

<sup>1)</sup> Vgl. J. SCHEIBER, Lacke und ihre Rohstoffe, S. 307ff. Leipzig 1926.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu auch K. HESS, Z. angew. Ch. 38, 230. 1925. Z. Elektrochem. 31. 319. 1925.

## Photodichroismus und Photoanisotropie. VI.

Die Farbenanpassung des Sehpurpur<sup>1)</sup>.

Von

Fritz Weigert (Leipzig) und Minoru Nakashima (Kanazawa, Japan).

(Mit 34 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 30.)

Gelatineschichten, welche den Sehpurpur von Fröschen enthielten, wurden in derselben Weise, wie es in der IV. und V. Mitteilung für die Photochloride und Farbstoffe beschrieben wurde, mit den dichrometrischen Methoden auf ihre Farbenanpassung untersucht. Hierbei wurde gefunden, dass die photodichroitischen Effekte dieselben sind wie bei den früher untersuchten Systemen. Die dichrometrischen Farbenanpassungen waren ausserordentlich scharf. Zum Unterschied von den früheren Effekten zeigte sich aber eine ganz auffallende Instabilität der dichrometrischen Anpassungskurven, die schon nach einigen Stunden ihre Gestalt veränderten und alle in eine neue Kurvenform übergingen, die dem Absorptionspektrum des Sehpurpurs entspricht. Normale Effekte ergaben bis jetzt nur Schichten, die mit dem Sehpurpur von Sommerfröschen präpariert waren, während der Sehpurpur von Winterfröschen und von Fischen deutlich anomale Eigenschaften hatte. Die neuen Ergebnisse wurden mit den bekannten Eigenschaften des Sehpurpurs verglichen. Zum Schluss wurden die zahlreichen auffallenden Analogien diskutiert, die zwischen den beschriebenen optischen Eigenschaften des Sehpurpurs und dem Farbensehen bestehen. Hier liegen die experimentellen Grundlagen einer neuen Theorie des Farbensehens vor, die zum Unterschied von den bestehenden Hypothesen als eine „Anpassungstheorie des Farbensehens“ bezeichnet wird.

### Inhalt.

- I. Problemstellung S. 26. — II. Bisherige Erfahrungen über die Photochemie des Sehpurpurs S. 28. — III. Herstellung fester, durchsichtiger, sehpurphaltiger Schichten S. 33. — IV. Optische Eigenschaften der Sehpurpur-Gelatineschichten S. 37. a) Färbung S. 37. b) Lichtempfindlichkeit trockener und feuchter Schichten S. 37. c) Dichrometrische Farbenanpassungen S. 37. d) Veränderung der Kurven im Dunkeln S. 40. e) Einfluss gemischten Lichts S. 45. f) Anomale Effekte an Froschnetzhäuten S. 48. g) Sehpurpurpräparate aus Fischnetzhäuten S. 52. h) Nachwirkungen S. 54. — V. Beziehung der neuen Erscheinungen zu älteren Erfahrungen S. 56. — VI. Physiologische Diskussion S. 62.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung: F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, Naturw. 17, 840. 1929.

### I. Problemstellung.

Im folgenden sollen die Erfahrungen, welche in den vorhergehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, auf einen biologisch wichtigen Farbstoff, den Sehpurpur, übertragen werden.

In der IV. und V. Mitteilung war gezeigt worden, dass sich Anpassungen lichtempfindlicher gefärbter Systeme an die Farbe des erregenden Lichts am schärfsten durch Verwendung von linear polarisiertem Erregungslicht nachweisen lassen, da die gleichzeitig auftretende Anpassung an die Schwingungsrichtung des Lichts, der Photodichroismus, die Anwendung der hochempfindlichen dichrometrischen Messmethoden erlaubt. Es bildet sich eine dichrometrische Farbenanpassung aus, die nichts anderes ist als eine sehr schwache photometrische und physiologische für ein extrem farben tüchtiges Auge noch wahrnehmbare Farbenanpassung. Das wesentliche Resultat der bisherigen Versuche war, dass sowohl die Photochloride, als auch eine Reihe verschiedenartiger lichtempfindlicher Farbstoffe in Kollodium und Gelatine bei schwacher und beginnender Erregung eine Anpassung an die Farbe des erregenden Lichts zeigen. Diese Effekte sind aber, je nachdem es sich um „langwelliges“ oder „kurzwelliges“ Licht handelt, verschieden, und wurden als Farbenanpassung I. und II. Art definiert, die sich durch charakteristische Formen der dichrometrischen Spektralkurven voneinander trennen lassen. Neben diesen spezifischen Anpassungseffekten, für welche die Form der Extinktionskurve des untersuchten Farbstoffs ungewöhnlich ist, treten aber bei stärkerer und länger dauernder Erregung unspezifische Veränderungen der Systeme bei einfarbiger Erregung auf. Sie lassen sich in dichrometrischen Spektralkurven darstellen, die in direkter Beziehung zum Extinktionsspektrum des ursprünglich vorhandenen gefärbten Systems stehen. Diese letzten unspezifischen Veränderungen sind photochemischer Natur, da das färbende Molekül als solches verschwindet. Dagegen sind die typischen spezifischen Anpassungseffekte mit keinem merklichen Stoffumsatz verbunden, wie besonders aus Beobachtungen an den Photochloriden geschlossen wurde.

Wegen der unzweifelhaft nachgewiesenen Allgemeinheit der qualitativen Effekte in den verschiedenen lichtempfindlichen Systemen ist

<sup>1)</sup> I. bis III. Mitteilung: F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 3, 377, 389. 1929. (B) 4, 83. 1929. IV. Mitteilung: F. WEIGERT und E. ELVEGÅRD, Z. physikal. Ch. (B) 4, 239. 1929. V. Mitteilung: F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, Z. physikal. Ch. (B) 4, 258. 1929.

man berechtigt, sie gemeinsam zu betrachten. Quantitative Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit und in der Form der dichromatischen Kurven erlauben nun manche Spezialerscheinung einmal in dem einen, ein anderes Mal in einem anderen System besonders leicht zu untersuchen. Der allgemeine Charakter berechtigt dann durchaus, eine solche bei einem System nachgewiesene Spezialerscheinung auch bei den anderen Systemen als bestehend anzunehmen. Ein Beispiel hierfür ist die schon erwähnte chemische Unveränderlichkeit bei der Farbenanpassung, die sich bei den Photochloriden noch bei kräftigen Erregungen mit polarisiertem Licht relativ leicht analytisch nachweisen lässt, während bei den eigentlichen Farbstoffsysteinen unter solchen Bedingungen die unspezifische chemische Veränderung viel zu stark ist, um chemisch noch etwas über die spezifischen Anfangseffekte aussagen zu können. Es wurde schon in der V. Mitteilung darauf hingewiesen, dass es sich unter günstigen Bedingungen wahrscheinlich noch erreichen lassen wird, die Gleichheit der Effekte in allen Systemen direkt experimentell zu beweisen, doch scheint uns dies zur Zeit weniger wichtig zu sein, als den Zusammenhang der neuen Effekte mit anderen Erscheinungsgebieten kennen zu lernen.

Gerade diese Allgemeinheit ermutigte den einen von uns schon vor längerer Zeit, für ein ziemlich weit abliegendes Gebiet, das Farbensehen, auf Grund der Anpassungseffekte bei den Photochloriden und den Farbstoffen eine Deutung zu suchen<sup>1)</sup>. Einige Beobachtungen bei den Photochloriden waren so überraschend ähnlich, wie die Wirksamkeit eines Farbstoffs mit ähnlichen Eigenschaften in der Retina des Auges, dass im Photochlorid gewissermassen ein anorganisches Modell für die Rezeptionsorgane der Retina vorzuliegen schien. Unter diesem Gesichtspunkt erschien die Tatsache, dass Lichter verschiedener Wellenlänge spezifisch voneinander verschiedene Farbenempfindungen auslösen, die Helladaptation des Auges, die farbigen Nachbilder, die verschiedene Form des Empfindungsspektrums beim Tages- und Dämmersehen unter der einen neuen Annahme verständlich, dass nicht nur die farbenuntüchtigen Stäbchen der Netzhaut, sondern auch die praktisch farblosen farbentüchtigen Zapfen gleichfalls den in den Stäbchen reichlich vorkommenden Sehpurpur im ver-

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Pflüg. Arch. **190**, 177. 1921. Z. physikal. Ch. **100**, 537. 1922. Vgl. auch den Abschnitt „Photochemisches zur Theorie des Farbensehens“ bei BETHE, v. BERGMANN, EMBDEN, ELLINGER, Handb. d. norm. u. pathol. Physiol. XII, 1, 536. Berlin 1929.

dünnten Zustand enthalten, und dass der Sehpurpur „photochloridähnliche“ Eigenschaften besitzt.

Nach Erledigung der Vorarbeiten, über die in den vorhergehenden Mitteilungen berichtet wurde, musste nun auch der Sehpurpur selbst auf seine Anpassungerscheinungen untersucht werden.

## II. Bisherige Erfahrungen über die Photochemie des Sehpurpurs.

Über die chemische Natur des Sehpurpurs weiss man noch nichts Sichereres. Doch scheint er gewisse Verwandtschaft zum Chlorophyll und zum Blutfarbstoff zu besitzen. Für den Physiologen sind die photochemischen Eigenschaften dieses Farbstoffs, der einzigen sicher im Auge nachgewiesenen lichtempfindlichen Substanz, besonders wichtig. Die auffallendste Beobachtung, dass die purpurrote Farbe der isolierten Netzhäute im Licht schnell verschwindet, dass also eine Bleichung des Farbstoffs eintritt, wurde zuerst von BOLL<sup>1)</sup> beschrieben. Bis in alle Einzelheiten wurde diese Veränderung später von KÜHNE<sup>2)</sup> untersucht, und die von ihm festgestellten Tatsachen bilden auch heute noch die sichere Grundlage. Von ihm wurde auch das einzige Lösungsmittel für den Sehpurpur, die Galle und die gallensauren Salze, angegeben, mit dem man klare Lösungen des Farbstoffs herstellen kann, die sich photochemisch ganz analog wie die Netzhäute selbst verhielten, an denen aber die optischen Eigenschaften mit den gewöhnlichen spektralanalytischen Verfahren viel exakter zu studieren sind. Ausserdem fällt bei den Sehpurplösungen eine biologisch sehr wichtige Regeneration des Farbstoffs fort, die als neuer, unbekannter Vorgang die photochemische Untersuchung sehr erschweren würde. Wenn man die Lösung in Cholat dialysierte, fiel der Sehpurpur in festen, unlöslichen Krusten aus, die ihre Lichtempfindlichkeit eingebüsst hatten.

Weiter wurde von KÜHNE schon die wichtige Tatsache konstatiert, dass die Eigenschaften des Farbstoffs in den Netzhäuten der verschiedenen untersuchten Tierarten und des Menschen sehr ähnliche sind. Es war aber auffallend, dass der Purpur aus Fischaugen deutlich blau-violett aussah, während er bei den Säugetieren, den Vögeln und den Amphibien eine rein rote bis rot-gelbe Farbe hat. Das Ausbleichen der Färbung im Licht scheint kein einfaches Verschwinden der Farbe

<sup>1)</sup> F. BOLL, Ber. Berl. Akad. 1876, Sitzung vom 23. November. <sup>2)</sup> W. KÜHNE<sup>2)</sup> Untersuchungen des physiologischen Instituts Heidelberg, Bd. 1 bis 3. 1878 bis 1882.

zu sein, sondern es findet gleichzeitig eine Veränderung der Farbennuance nach Gelb statt. Optisch lässt sich dieser Umschlag so beschreiben, dass mit dem Verschwinden der Hauptabsorption des Sehpurpur im Grün gleichzeitig eine Erhöhung im kurzweligen Blau und Violett eintritt: Die Farbe der Netzhäute und der Lösungen ist nach dem Verschwinden der rötlichen Purpurfarbe ausgesprochen gelblich, und erst bei sehr langer Belichtung werden die Objekte wirklich farblos. Es wird hieraus von KÜHNE auf die intermediäre Bildung eines neuen Farbstoffs „Sehgelb“ geschlossen, der seinerseits gleichfalls lichtempfindlich ist, wenn auch in viel geringerem Masse als der Sehpurpur.

Die späteren Forschungen auf dem Gebiet des Sehpurpurs haben die Beobachtungen KÜHNES und seiner Mitarbeiter im Heidelberger Physiologischen Institut durch Anwendung von vollkommeneren Methoden in den meisten Punkten bestätigt und erweitert. Hierauf soll nur kurz eingegangen werden, da inzwischen einige ausgezeichnete zusammenfassende Darstellungen erschienen sind<sup>1)</sup>.

Von KÖNIG<sup>2)</sup> wurde das Absorptionsspektrum des menschlichen Sehpurpurs genauer spektrophotometrisch untersucht und in seinem Laboratorium wurden die Versuche von KÖTTGEN und ABELSDORF<sup>3)</sup> auf eine grosse Anzahl verschiedener Tierarten ausgedehnt. Hierbei ergab sich mit grosser Sicherheit die Bestätigung des KÜHNESCHEN Resultats, dass nach dem Absorptionsspektrum zwei Hauptarten von Sehpurpur in der Tierreihe vorkommen, und zwar hat der Fischpurpur sein Absorptionsmaximum bei etwa  $540\text{ m}\mu$  und der Purpur der anderen Tierarten bei etwa  $500\text{ m}\mu$  (Fig. 1), was mit der blau-violetten und roten Farbe gut übereinstimmt.

Physiologisch besonders wichtig sind die Messungen von TRENDelenburg<sup>4)</sup>, die eine weitgehende Stütze der Theorie der „Doppel-

<sup>1)</sup> Für die Leser dieser Zeitschrift am leichtesten erreichbar ist der Vortrag von J. v. KRIES bei der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1912 (Z. Elektrochem. 18, 465. 1912). Weiter: W. TRENDelenburg, Die objektiv feststellbaren Lichtwirkungen an der Netzhaut (ASHER-SPIRO, Ergebn. d. Physiol. 11, 7. 1911), S. GARTEN, Die Veränderungen der Netzhaut durch Licht (GRAEFE-SAEMISCHS Handb. d. Augenheilkde 3, 130. 1907), R. DITTLER, Der Sehpurpur (Handb. d. norm. u. pathol. Physiol. von BETHE, v. BERGMANN, EMBDEN, ELLINGER, XII, 1, S. 282. 1929). <sup>2)</sup> A. KÖNIG, Ber. Berl. Akad. 1894, 577. <sup>3)</sup> ELSE KÖTTGEN und G. ABELSDORF, Z. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg. 12, 161. 1896. <sup>4)</sup> W. TRENDelenburg, Z. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg. 37, 1. 1904. v. KRIES, Arbeiten des Freiburger Physiol. Instituts, Heft 3, S. 6. 1908.

netzhaut“<sup>1)</sup> von PARINAUD und der „Duplizitätstheorie“<sup>1)</sup> von v. KRIES bedeuten. Nach diesen Vorstellungen sind die beiden Arten von lichtperzipierenden Sehzellen, die in den Netzhäuten fast aller untersuchten Tierarten zu unterscheiden sind, die Aussenglieder der Stäbchen und Zapfen, für zwei verschiedene Arten von Lichtempfindungen wichtig. Die Stäbchen, in denen allein bis jetzt Sehpurpur nachgewiesen wurde, sollen das farblose Sehen bei herabgesetzter Beleuchtung, das „Dämmerungssehen“, vermitteln, während die Aussenglieder der Zapfen, die sehpurpurfrei befunden wurden, das Farbensehen bei relativ starker Beleuchtung, das „Tagessehen“, vermitteln sollen. TRENDELENBURG hat nun für dieselbe Lichtquelle (z. B. NERNST-Licht) das Empfindlichkeitsspektrum für die Bleichung von

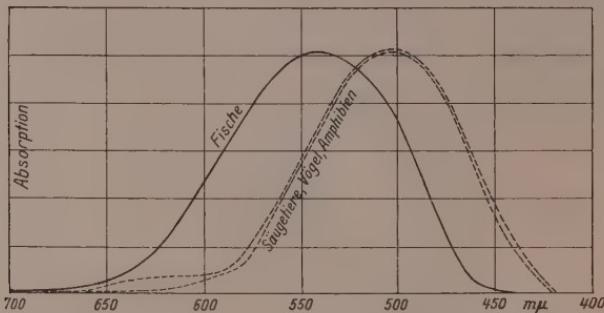


Fig. 1. Absorptionsspektrum der Sehpurpurlösungen verschiedener Tierarten auf gleich hohe Maxima bezogen. (Nach E. KÖTTGEN und G. ABELSDORF.)

Sehpurpurlösungen, die spektrale Verteilung der von den Lösungen absorbierten Lichtenergie und die spektrale Empfindlichkeitskurve für das Dämmerungssehen miteinander verglichen. Alle drei Kurven verlaufen annähernd parallel, und es lässt sich hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Dämmerungssehen mit der photochemischen Bleichung des Sehpurpurs in den Stäbchen in sehr nahem Zusammenhang steht. Die stäbchenfreie und daher auch sehpurpurfreie Fovea centralis, die Stelle des deutlichsten Sehens in hellem Licht, ist bei herabgesetzter Beleuchtung blind.

Das von KÜHNE zuerst beobachtete Auftreten einer gelben Zwischensubstanz, des Sehgelbs, bei der photochemischen Veränderung

<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenfassungen von J. v. KRIES, loc. cit. und im Handb. d. norm. u. pathol. Physiol. von BETHE v. BERGMANN, EMBDEN, ELLINGER, XII, 678. 1929 und in den Lehrbüchern der Physiologischen Optik.

des Sehpurpurs, ist von den meisten späteren Beobachtern bestätigt worden. Das mehrfach beschriebene Ausbleiben der intermediären Gelbfärbung konnte GARTEN (loc. cit.) mit bestimmten Vorstellungen deuten, auf die hier nicht weiter eingegangen sei. GARTEN gab aber gleichzeitig die Einwirkung möglichst starker Belichtung als ein Mittel an, das Sehgelb sicher zur Erscheinung zu bringen. Mit dieser Frage beschäftigte sich kürzlich der eine<sup>1)</sup> von uns. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass eine schwach saure Reaktion der Netzhäute oder der Sehpurpurlösung die Gelbfärbung begünstigte. Da nun nach LANGE und SIMON<sup>2)</sup> bei starker Belichtung der Netzhaut eine nachweisbare Säurebildung eintritt, wird die Entstehung des Sehgelbs gut verständlich.

Besonders eingehend hat sich HECHT<sup>3)</sup> in den letzten Jahren mit der Photochemie des Sehpurpurs beschäftigt, indem er mit modernen quantitativen photochemischen Untersuchungsmethoden die Kinetik des Zersetzungsvorgangs und der Regeneration des Farbstoffs im Dunkeln studierte. HECHT konnte aus diesen Messungen bestimmte Reaktionsmechanismen ableiten, die weiter an besonders einfachen lichtempfindlichen biologischen Objekten geprüft werden konnten.

Schliesslich sei noch auf einen neuen, von KÖGEL<sup>4)</sup> beschrittenen Weg, die Photochemie des Sehpurpurs aufzuklären, hingewiesen. KÖGEL behandelte normale photographische Platten mit Lösungen des Farbstoffs und konnte in einigen Fällen schwache sensibilisierende Wirkungen auf die Bromsilber-Gelatineschicht feststellen.

In keiner der bisher erwähnten Arbeiten wurde aber die photochemische Veränderung des Sehpurpurs mit dem Farbenschen in Beziehung gebracht, in erster Linie wohl deshalb, weil in den farben tüchtigen Zapfenaussengliedern der Farbstoff nicht nachgewiesen werden konnte. Es wurde zwar verschiedentlich versucht, eine der hypothetischen farbenempfindlichen Komponenten mit dem Sehpurpur zu identifizieren, die in den Drei- oder Mehrfachkomponententheorien für das Farbenschen angenommen werden, unter denen nur die YOUNG-HELMHOLTZsche Theorie mit ihren verschiedenen Modifikationen und die HERINGSche Theorie der Gegenfarben erwähnt seien. Der Farbstoff müsste dann die grünempfindliche Sehsubstanz sein<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> M. NAKASHIMA, Ber. d. XIII. internat. Ophthalm. Ges. in Amsterdam 1929.

<sup>2)</sup> H. LANGE und M. SIMON, Z. physiol. Ch. **120**, I. 1922. <sup>3)</sup> S. HECHT, Zusammenfassung: Naturw. **13**, 66. 1925. <sup>4)</sup> R. KÖGEL, Photogr. Korr. **65**, 133, 248. 1929.

<sup>5)</sup> SIVÉN und V. WENDT machen die Hypothese, dass der Sehpurpur die Violett-empfindung vermitteln soll. Zitiert nach W. TREDELENBURG, loc. cit., S. 54.

Da aber die erforderlichen anderen Sehsubstanzen vollkommen hypothetisch sind, liegen hier keine experimentell begründeten Vorstellungen vor.

Eine lichtelektrische Hypothese, welche die Farbstofffreiheit der Zapfen berücksichtigt, wurde von JOLY<sup>1)</sup> vorgeschlagen. Es wurde angenommen, dass der Sehpurpur die Zapfen von aussen umgibt, und dass durch das Licht Elektronen in den Zapfenkörper eindringen. Da die Eindringungstiefe nach dem Quantengesetz mit zunehmener Frequenz wächst, wird die Wirkungssphäre für die verschiedenen Farben räumlich getrennt. Es könnten dann Nervenfasern an der Oberfläche der Zapfen die Rotempfindung und im Innern die Blauempfindung vermitteln.

Die Vorstellung, dass die Farbstofffreiheit der Zapfen nur eine scheinbare ist, und dass die Farbenempfindlichkeit des Sehpurpurs einer verdünnten, sehr schwach gefärbten Lösung zukommt, wurde von dem einen von uns ausgesprochen<sup>2)</sup>. Die Begründung hierfür wurde in dem experimentellen Befund gesehen, dass die bisher untersuchten lichtempfindlichen Farbstoffe im hochverdünnten Zustand, in dem sie praktisch farblos erscheinen, mit den empfindlichen di-chrometrischen Untersuchungsmethoden besonders ausgesprochene Farbenanpassungserscheinungen zeigten.

Später wurde ein sehr geringer Sehpurpurgehalt auch von HECHT<sup>3)</sup> diskutiert. Die Begründung schien ihm in der Tatsache zu liegen, dass nach seinen Messungen das Empfindlichkeitsspektrum für das Tagessehen praktisch dieselbe Form hat, wie für das farblose Dämmerungssehen, aus dem es durch eine Verschiebung um etwa 40 m $\mu$  nach Rot entstanden sein könnte. HECHT nimmt daher an, dass beim Farbensehen entweder eine nahe verwandte Form des Sehpurpurs, etwa der Sehpurpur der Fische (vgl. Fig. 1) beteiligt ist, oder der normale Sehpurpur, der sich in grosser Verdünnung in einem Medium von hohem Brechungsexponenten befindet. Ein hoher Brechungsexponent des Suspensionsmediums, der in der Tat auch für die Zapfenaussenglieder festgestellt ist, verschiebt bekanntlich nach der Regel von KUNDT in vielen Fällen das Absorptionsmaximum nach Rot.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass der Sehpurpur in der Tat die früher vermuteten Eigenschaften der Farbenanpassung zeigt.

<sup>1)</sup> J. JOLY, Phil. Mag. (6) 41, 289. 1921.

<sup>2)</sup> F. WEIGERT, loc. cit., S. 27.

<sup>3)</sup> S. HECHT, J. of Gen. Physiol. 5, 30. 1922.

### III. Herstellung fester, durchsichtiger, sehpurpurhaltiger Schichten und Beobachtungsmethode.

Auf Grund der bekannten Eigenschaften des Farbstoffs (vgl. S. 28) schien es zunächst wenig aussichtsreich, ihn in einer solchen Form zur Untersuchung zu bringen, in der die Anwendung der empfindlichen dichrometrischen Messmethoden möglich ist, d. h. als feste, durchsichtige und isotrope Schicht. Der Gedanke, einzelne isolierte Froschnetzhäute mit polarisiertem Licht zu erregen und dann direkt im Dichrometer zu messen, muss zunächst aufgegeben werden, weil die natürliche Anisotropie des Gewebes genaue Einstellungen sehr erschweren würde und weiter, weil die Erfahrungen an Photochloriden in gedehnten, also accidentell doppelbrechenden Häuten gezeigt hatten, dass in solchen Fällen die photodichroitischen Effekte anomal verlaufen.

Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen, der überraschend schnell zum Ziel führte. Die auf übliche Weise mittels Cholatlösung aus Froschnetzhäuten isolierte Sehpurpurlösung wurde mit einigen Kubikzentimeter einer konzentrierten Gelatinelösung versetzt und auf Glasplatten vergossen. Nach dem Erstarren wurden die Platten entweder direkt schnell am Ventilator getrocknet oder längere Zeit mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Im ersten Falle enthielten die Gelatineschichten neben dem Farbstoff noch die cholsauren Salze, im zweiten waren diese sehr weitgehend herausgelöst, wie die polarimetrische Untersuchung des Waschwassers zeigte. Da wir auf Grund der früheren Literatur nicht feststellen konnten, ob derartige Sehpurpur-Gelatineplatten schon hergestellt worden sind, glauben wir zum erstenmal in diesen ausgewaschenen Schichten den Farbstoff, von Cholat befreit, allerdings noch in Berührung mit Gelatine, in photochemisch untersuchbarer Form vor uns zu haben. Einen weiteren Vorteil hatte dies Verfahren zur Isolierung des Sehpurpurs. Die trockenen Schichten zeigten geringere Lichtempfindlichkeit als der Farbstoff in der Netzhaut und in den flüssigen Gallenlösungen. Die Beobachtungen konnten also, natürlich unter möglichst weitgehendem Lichtschutz, in Ruhe gemacht werden. Ausserdem sind die trockenen Sehpurpur-Gelatineschichten ziemlich lange Zeit haltbar. Die Beobachtungsperiode beträgt allerdings erst wenige Monate. In feuchten und wieder angefeuchteten Gelatineschichten ist die Lichtempfindlichkeit bedeutend grösser; man kann also an demselben Präparat beliebig die hohe oder geringe Lichtempfindlichkeit untersuchen. Wir wollen im folgenden die sehpurpurhaltigen Gelatineschichten als „künstliche Netzhäute“ bezeichnen.

Die Versuche wurden bis jetzt hauptsächlich an Froschnetzhäuten ausgeführt, das beste und einfachste Objekt zur Untersuchung des Sehpurpurs. Daneben wurde noch die Netzhaut des Bleys untersucht. Die Tatsache, dass wir den Farbstoff nicht rein zum Guss der Platten verwenden konnten, sondern nur in Form eines recht unreinen Extraks aus tierischen Geweben, verursachte bei der Präparation der künstlichen Netzhäute einige Schwierigkeiten. Eine brauchbare Methode ist die

folgende: Die Augen von möglichst viel Fröschen, die vor der Präparation einige Stunden im Dunkeln gehalten waren, werden enuklisiert. Die Netzhäute werden in üblicher Weise von der Pigmentepithelschicht abgelöst und in 0,6%iger Kochsalzlösung aufbewahrt. Darauf werden sie in wenige Kubikzentimeter 4%ige Natrium-cholatlösung gelegt, in der sie über Nacht im Eisschrank verbleiben. Eine Probenetzhaut muss die schön purpurrote Sehpurpurfarbe zeigen, die im Tageslicht schnell zuerst in die gelbliche Farbe des „Sehgelbs“ übergeht, dann farblos wird. Dann wird die Lösung 1 bis 2 Stunden zentrifugiert und von den extrahierten Netzhäuten abdekantiert. Ein zurückbleibender Tropfen muss deutlich rötlich gefärbt sein und sich im schwachen Tageslicht innerhalb weniger Minuten entfärbten. Die Lösung muss also die bekannten charakteristischen photochemischen Eigenschaften des Sehpurpurs deutlich zeigen.

Zu den wenigen Kubikzentimeter der Farbstofflösung fügt man nun so viel einer 20%igen Gelatinelösung (Gelatine für Lichtfilter), dass die Mischung etwa 6%ig an Gelatine ist, so dass ein schnelles Erstarren stattfindet. Mit der Mischung werden Glasplatten, die vorher mit einer dünnen Schicht Chromalaungelatine überzogen

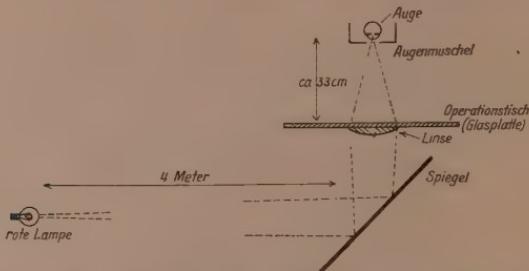


Fig. 2. Anordnung zur Präparation der Netzhäute in sehr schwachem roten Licht.

waren, in der üblichen Weise wie zur Herstellung von Lichtfiltern übergossen, so dass auf 100 cm<sup>2</sup> Plattenoberfläche etwa 5 bis 10 cm<sup>3</sup> der Gelatinelösung kommen. Nach dem Erstarren der Schicht werden die Platten entweder sofort schnell vor einem Ventilator getrocknet oder vorher einige Stunden in Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen waren die Platten zur optischen Untersuchung bereit.

Die im Prinzip einfachen Operationen verlangen natürlich eine Reihe von Vorsichtsmassregeln. Zunächst müssen alle Arbeiten in fast vollkommener Dunkelheit in möglichst grossem Abstand von einer dunkelroten Lampe (Osram-Dunkelkammerlampe zu 16 Watt) ausgeführt werden. Um trotzdem die Präparation der Netzhäute und den Plattenguss gut beobachten zu können, wurden diese Arbeiten auf dem Präpariergestell Fig. 2 ausgeführt. Es enthielt eine Konvexlinse von 15 cm Durchmesser und 30 cm Brennweite, über der eine Spiegelglasplatte als Präpariertisch lag. In etwa 4 m Abstand befand sich die rote Lampe, deren Licht durch einen unter 45° geneigten Spiegel von unten in die Linse hineinreflektiert wurde. In der Ebene des reellen Bildes der Lampe war an dem festen Eisengestell, das auch die anderen Teile trug, eine Augenmuschel angebracht, so dass die Lampe sicher in der Augenpupille abgebildet war. Man sieht daher die Linse trotz der grossen Entfernung von der Lichtquelle sehr hell und gleichmässig erleuchtet, und

kann die Operationen in der Durchsicht auf hellem Untergrund leicht ausführen, während die Beleuchtung der Objekte in Wirklichkeit sehr schwach ist. Arbeiten unter Wasser werden in einer flachen Küvette von Hellige, Freiburg i. Br., mit gutem Spiegelglasboden ausgeführt. Die Platten für den Guss der Gelatinelösung werden direkt auf die nivellierte Spiegelglasplatte gelegt. Während der anderen Operationen (Extrahieren, Zentrifugieren usw.) befanden sich die Präparate in vollkommen lichtdichten Blechbüchsen.

Der Unterguss der Glasplatten mit Chromalaungelatine wurde nach den Angaben von EDER<sup>1)</sup> ausgeführt: Zu einer 0,33% igen Lösung von Gelatine werden 6 cm<sup>3</sup> einer 2% igen filtrierten Chromalaunlösung gefügt, mit der die gut gereinigten Glasplatten zweimal übergossen werden, um dann in senkrechter Stellung zu trocknen. Der Unterguss war deshalb notwendig, weil bei der Extraktion der Netzhäute auch Eiweißstoffe in Lösung gingen, die ein Haften der feuchten Gelatineschicht am Glas verhindern, so dass sich die Schichten im Waschwasser leicht von der Unterlage ablösten. Leider brachten diese Verunreinigungen in einigen Fällen einen

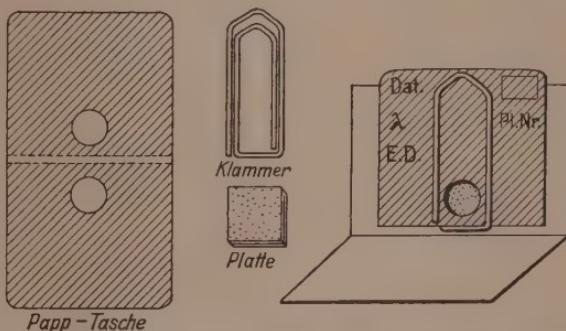


Fig. 3. Einzelteile zum Fassen der Plattenstücke für die Erregung und Messung.

weiteren Übelstand mit sich, denn die Gelatineschicht trocknete nicht glatt auf, sondern zeigte eine mattglasartige Oberfläche. Die Ursachen hierfür konnten noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, denn in anderen Fällen waren die Schichten trotz gleichartiger Präparation klar. Dieser Missstand konnte aber bei der optischen Untersuchung dadurch unschädlich gemacht werden, dass immer zwei kleine Plattenstücke, Schicht gegen Schicht, durch einen Tropfen Paraffinöl in optischen Kontakt gebracht wurden. Die Doppelschicht war dann vollkommen klar durchsichtig. Für die Erregung und Messung wurde immer eine solche Doppelschicht von etwa 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche mit einer kleinen Papierklammer in einer Art Tasche aus dünner Pappe gefasst, die mit zwei Öffnungen für die Strahlung versehen war (Fig. 3). Die Tasche konnte auf einem einfachen Blechgestell mit etwas Klebwachs befestigt in die Erregungs- und Messapparatur eingesetzt werden. Die Objekte blieben dann dauernd in den Taschen, um von Zeit zu Zeit nachgemessen zu werden.

Die Erregung und Messung nach der dichrometrischen Differentialmethode geschah in derselben Weise, wie sie in der II., III. und V. Mitteilung beschrieben worden ist. Die Erregung wurde mit weissem Bogenlampenlicht, oder einfarbig

<sup>1)</sup> J. M. EDER, Ausführl. Handb. d. Photogr., 5. Aufl., 3, 358. Halle 1909.

mit den monochromatischen Universalfiltern nach CHRISTIANSEN<sup>1)</sup>, oder mit gewöhnlichen Farbfiltern durchgeführt. Während aber bei den Photochloriden und bei den früher untersuchten Farbstoffen für merkliche Veränderungen eine Erregungsdauer von 10 und mehr Minuten erforderlich waren, genügten für die künstlichen Netzhäute in einigen Fällen Bruchteile von Sekunden. Sogar die sehr stark herabgesetzte Lichtempfindlichkeit der trockenen Sehpurpurpurschichten ist fast 100 mal grösser, als die der empfindlichsten Sensibilisierungsfarbstoffe. Aus diesem Grunde wurde bei der Messung durch einen primitiven, vom Beobachtungsplatz aus zu betätigenden Verschluss die Beleuchtung des Objekts im Dichrometer nur während der Messung selbst freigegeben. Bei der Ablesung der Winkel war es verdunkelt. Zur Untersuchung der feuchten Schichten, die zunächst noch zurückgestellt wurde, werden wahrscheinlich sehr schnell arbeitende automatische Beobachtungsinstrumente konstruiert werden müssen.

Die spezielle Präparation der verschiedenen bis jetzt untersuchten künstlichen Netzhäute soll hier nicht beschrieben werden. Sie wurden aus Netzhäuten von 12 bis 80 Fröschen und von 15 Bleyen hergestellt und hatten ziemlich wechselnde Eigenschaften. Dies ist bei einem biologischen Präparat nicht anders zu erwarten, da die Konzentration des Farbstoffs stark wechselte, und da weiter bei den verschiedenen Präparationszeiten und -temperaturen die Lösungen sich in nicht kontrollierbarer Weise veränderten. Erst nachdem die Gelatineschicht getrocknet war, konnte man mit einer erheblich grösseren Beständigkeit rechnen. In einigen Fällen wurden die Schichten nach dem Trocknen wieder in Wasser oder verdünnte Lösungen gelegt, um den Einfluss dieser Nachbehandlung zu untersuchen. Hierbei war natürlich eine weitere Zersetzung möglich.

Wir haben daher in den Sehpurpur-Gelatineschichten in extremer Weise ähnliche Verhältnisse vor uns, mit denen wir schon bei allen früheren Untersuchungen über den Photodichroismus rechnen mussten<sup>2)</sup>. Die lichtempfindlichen Systeme selbst sind aus den verschiedensten Gründen nicht sicher zu reproduzieren. Um so bedeutungsvoller ist es aber, dass eine Anzahl optischer Erscheinungen bei der Untersuchung mit grosser Regelmässigkeit auftraten. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Erscheinungen an den künstlichen Netzhäuten gründen sich auf 96 mehrfach vollkommen durchgemessene Präparate. Dazu kamen noch Beobachtungen an zahlreichen anderen, die mehr qualitativ durchforscht wurden, wenn es sich darum handelte, nach irgendeinem bestimmten Effekt zu suchen.

<sup>1)</sup> E. ELVEGÅRD, H. STAUDE und F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 2, 149. 1929.

<sup>2)</sup> Vgl. die Bemerkungen in der III. Mitteilung, S. 85.

Wir machen daher im folgenden an Hand weniger Beispiele zunächst Angaben über Erscheinungen, die wir auf Grund unserer Erfahrungen für sicher halten. Daneben soll auf einige andere hingewiesen werden, die sich erst durch zahlreiche weitere Versuche in bezug auf ihren charakteristischen Verlauf überblicken lassen werden.

#### **IV. Optische Eigenschaften der Sehpurpur-Gelatineschichten.**

##### **a) Färbung.**

Die Schichten waren nur ganz schwach rötlich, oder fast vollkommen farblos, und man konnte die Färbung nur an den Kanten der abgeschnittenen Plattenstücke als rötlich oder gelbrot erkennen. Eine direkte Bestimmung der Extinktion der künstlichen Netzhäute war bei so schwacher Färbung zunächst noch nicht durchzuführen, besonders auch weil die schwach gelbliche Färbung der Gelatine von derselben Größenordnung wie die Färbung durch den Farbstoff war. Die Konzentration des Sehpurpurs in den bisher untersuchten künstlichen Netzhäuten ist sicher sehr viel geringer, als in den dunkelrot erscheinenden Aussengliedern der Stäbchen in den natürlichen Netzhäuten. Zahlenmäßig beträgt die Konzentration nach ganz rohen Schätzungen auf Grund der bekannten morphologischen Verhältnisse der Froschnetz haut selbst bei unseren konzentriertesten Präparaten etwa  $\frac{1}{30}$  der natürlichen Netzhaut. In späteren Versuchen soll, besonders unter Verwendung sehpurpurreicher Netzhäute und durch geeignete Modifikation des Extraktionsverfahrens, auf eine stärkere Anreicherung des Farbstoffs hingearbeitet werden.

##### **b) Lichtempfindlichkeit trockener und feuchter Schichten.**

Der auf S. 33 erwähnte Unterschied in der Lichtempfindlichkeit der trockenen und wieder angefeuchteten Gelatineschicht wurde qualitativ durch gleichzeitige kurze Belichtung mit schwachem Tageslicht erkannt. Nach dem Trocknen des angefeuchteten Präparats war die Färbung der Gelatine vollkommen verschwunden, während das dauernd trocken gehaltene seine schwache rosa Färbung praktisch unverändert behalten hatte.

##### **c) Dichrometrische Farbenanpassungen.**

Der bei der Erregung der Schichten mit linear polarisiertem Licht auftretende Photodichroismus ist in den folgenden Figuren in derselben Art wiedergegeben, wie bei den Farbstoffschichten<sup>1)</sup>. Auf der

<sup>1)</sup> V. Mitteilung.

Abszisse ist die Wellenlänge bei der Messung des Dichroismus in  $m\mu$ , und auf der Ordinate der gemessene Dichrometerwinkel  $2\alpha$  aufgetragen, aus dem sich in bekannter Weise durch Multiplikation mit 0.015 der Dichroismus  $D$  berechnen lässt. Die maximalen gemessenen Winkel liegen bei den wenigen merklich rötlich gefärbten Präparaten bei etwa  $0.5^\circ$  (für zwei zusammengelegte Schichten), was einer Extinktionsabnahme  $dE$  in der Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung von etwa 0.0037 und einer Absorptionsverringerung von etwa 1% im Maximum der Absorption entspricht. Die meisten sicher messbaren Punkte der Kurven liegen aber sehr viel tiefer und entsprechen Veränderungen der Absorption, die weit unterhalb der normalen photometrischen Messgrenze liegen.

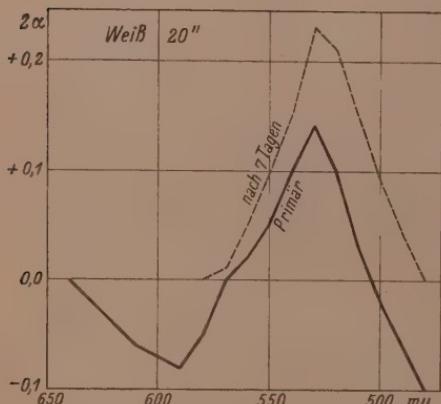


Fig. 4.

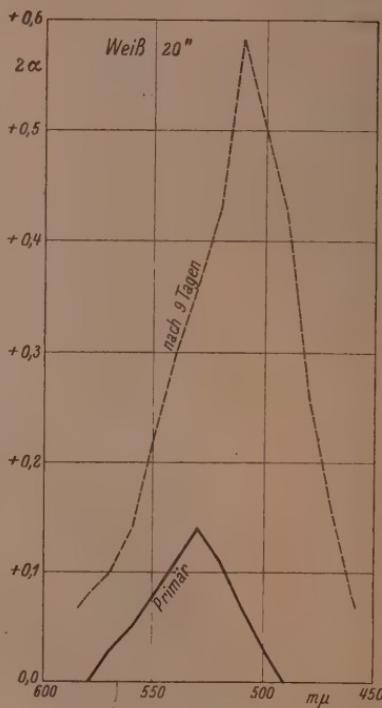


Fig. 5.

Ganz allgemein ergeben sich bei Weiss-Erregung in der normalen Belichtungsapparatur ohne CHRISTIANSEN-Filter dichrometrische Kurven, für welche die ausgezogenen Kurven der Fig. 4 und 5 Beispiele geben. Sie verliefen mit einem charakteristischen Maximum bei etwa  $530 m\mu$ . In einigen Fällen, besonders wenn die Gelatineschichten nicht ausgewaschen waren (also noch das Cholat enthielten), traten auf beiden Seiten des Maximums starke negative Effekte auf (Fig. 4),

die wir von den Photochloriden und den Pinacyanolschichten schon kennen<sup>1)</sup>.

In einfarbigem Licht mit dem CHRISTIANSEN-Filter erregt, wurden charakteristische dichrometrische Spitzen gemessen, von denen einige in Fig. 6 eingetragen sind. Es trat also eine deutliche dichrometrische Farbenanpassung ebenso wie bei den früher untersuchten Farbstoffsystmen auf. Die Anpassung an die Erregungsfarbe ist ganz ausserordentlich scharf, wie besonders durch den Vergleich der Spitzen für 640 und 630 m $\mu$ , sowie für 600 und 590 m $\mu$  zu erkennen ist, die ausgesprochen voneinander verschieden sind. Die Höhe der Spitzen ist aber nicht vergleichbar, weil jede Farbe auf einem besonderen Platten-

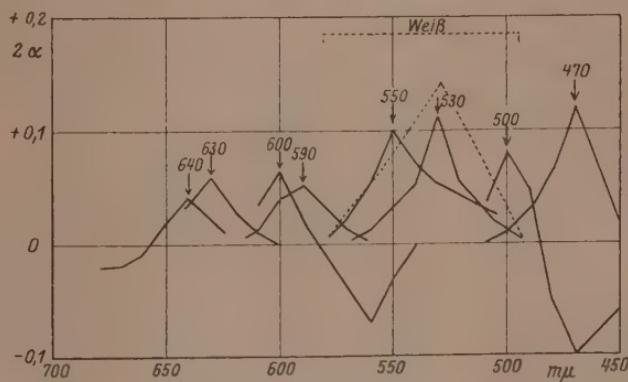


Fig. 6. Dichrometrische Maxima bei monochromatischer Erregung der künstlichen Netzhaut. Die eingeschriebenen Zahlen bedeuten die Erregungsfarben in m $\mu$ . Die punktierte Kurve entspricht der Weiss-Erregung.

paar untersucht wurde. Auch waren die Erregungszeiten verschiedene, so dass aus der Höhe der Spitzen nicht etwa eine Kurve für die spektrale Empfindlichkeit der Farbenanpassung abgeleitet werden kann, wie dies bei den Farbstoffsichten<sup>2)</sup> in gewissen Grenzen noch möglich war. Die Untersuchung des Empfindlichkeitsspektrums der künstlichen Netzhäute muss späteren Versuchen vorbehalten sein.

In der Fig. 6 ist auch eine Weisskurve in ihrer normalen Gestalt gestrichelt eingetragen. Sie erstreckte sich auf der Nulllinie niemals weiter als von etwa 590 bis etwa 470 m $\mu$ . Die Sehpurpursschichten verhalten sich also ganz analog den Orthochrom- und Pinachromschichten in Kollodium und Gelatine<sup>2)</sup>. Wie bei diesen liegen die

<sup>1)</sup> IV. und V. Mitteilung.

<sup>2)</sup> V. Mitteilung, S. 269.

Maxima für die roten und blauen reinen Farben ausserhalb der Weisskurve. Hierauf soll im Abschn. IV e näher eingegangen werden.

Bei einigen der Kurven der Fig. 6 sind negative Äste eingetragen. Sie wurden häufig beobachtet, besonders bei nicht ausgewaschenen Platten, waren aber schlecht reproduzierbar und liessen sich meistens nur qualitativ nachweisen. Ein weiterer mehr quantitativer Unterschied zwischen unausgewaschenen und ausgewaschenen Platten zeigte sich für die Rotempfindlichkeit. Sie war für die ausgewaschenen Schichten sehr viel geringer als für die unmittelbar nach der Präparation getrockneten. Für die anderen kurzwelligeren Farben vom Gelb an zeigte sich aber kein merkbarer Unterschied der Farbenempfindlichkeit bei den verschiedenen Präparationen. Wir halten es nicht für wahrscheinlich, dass die Gegenwart der gallensauren Salze für die Rotempfindlichkeit notwendig ist, glauben vielmehr, dass bei der verlängerten Dauer des feuchten Zustands der Schichten die Empfindlichkeit für rotes Licht am schnellsten abnimmt. Hierüber müssen weitere Versuche entscheiden.

#### d) Veränderung der dichrometrischen Kurven im Dunkeln.

Nach dem bisher geschilderten Verhalten der Sehpurpur-Gelatineschichten liegen ganz analoge Erscheinungen wie bei den früher untersuchten Systemen vor. In einem Punkt sind aber charakteristische Unterschiede vorhanden. Während die dichrometrischen Kurven bei den Photochloriden und den Farbstoffschichten auch bei längeren Untersuchungsperioden praktisch unveränderlich sind, verändern die Kurven bei den künstlichen Netzhäuten auffallend schnell im Dunkeln ihre Gestalt. Andeutungen für solche Veränderungen kamen früher nur bei feuchten Photochlorid-Gelatineschichten und bei Cyanin-Kollodiumschichten vor<sup>1)</sup>, bei denen der Dichroismus schon zu recht bedeutenden Werten angewachsen war. In diesen letzten Systemen war der Dichroismus kleiner geworden, als die Messung nach mehrtagigen Lagern der Platten im Dunkeln wiederholt wurde. Die ziemlich unbedeutenden Veränderungen wurden bei den einfacheren Objekten noch nicht eingehend untersucht, müssen aber natürlich jetzt genauer verfolgt werden, nachdem sie sich beim Sehpurpur in auffallend starker Weise bemerkbar gemacht haben.

Zum erstenmal traten die Veränderungen der Kurvenform während der dichrometrischen Messung unmittelbar nach der Erregung auf. Die negativen Effekte

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Z. Physik 5, 414. 1921.

des Dichroismus auf der lang- oder kurzweligen Seite der Hauptmaxima verschwanden manchmal schon in wenigen Minuten oder schlügen in positive Effekte um. Diese schnelle Veränderung der Systeme ist der Grund für die schon erwähnte Tatsache, dass die Kurven unsicherer sind und sich nicht so leicht reproduzieren lassen, wie bei den viel stabileren Farbstoffschichten. Die Realität der dichrometrischen Farbenanpassung ist dadurch aber nicht in Frage gestellt.

Die ersten Anzeichen für eine zweite, ganz andere Variabilität der Kurven zeigten sich jedoch, als die Sehpurpur-Gelatineschichten in derselben Weise, wie es auch früher bei den Photochlorid- und Farbstoffschichten geschehen war, bei stufenweise wachsender Erregungsduauer untersucht wurden. Ein charakteristisches Beispiel zeigt Fig. 7. Die nicht ausgewaschene Platte wurde, um stärkere Effekte im Rot zu entwickeln, nicht mit einem monochromatischen Filter, sondern mit

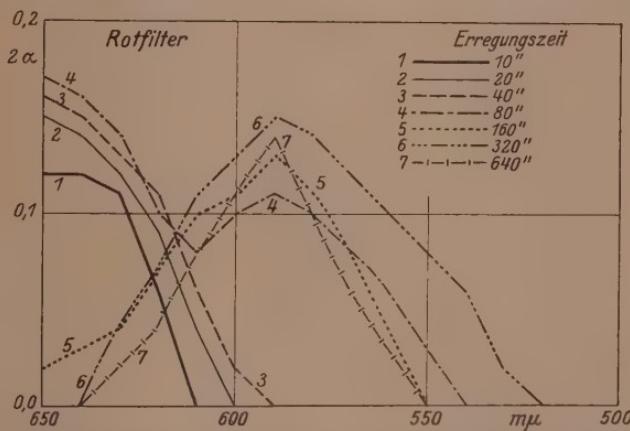


Fig. 7. Dichrometric Kurven bei stufenweise verlängerter Rot-Erregung.

einem Rotfilter nach MIETHE („Flexoidfilter“) erregt, dessen Extinktionskurve in der Fig. 1 der III. Mitteilung als „Rot II“ angegeben ist<sup>1)</sup>. Unterhalb 600 mμ wurde praktisch kein Licht mehr durchgelassen.

Wie die einzelnen Kurven der Figur, an denen die Erregungszeiten ange- schrieben sind, erkennen lassen, war bei 10 bis 40 Sekunden langer Erregung die Farbenanpassung recht gut. Da die Messung nur bis 650 mμ ausgeführt wurde, ist kein eigentliches Maximum zu erkennen. Bei 80 Sekunden bildete sich aber ohne weitere Erhöhung des Dichroismus im Rot ein neues Maximum im Gelb bei etwa 590 mμ aus. Auch hierfür besitzen wir schon ein einfaches Analogon bei der stufenweisen Erregung der Pinacyanol-Kollodiumschichten<sup>2)</sup>, in denen sich bei Erregung mit den Wellenlängen 640 und 600 mμ ein Nebenmaximum im kurzweligen Gebiet ausbildete, das mit einem der Absorptionsmaxima des Farbstoffs zusammenfiel. Man könnte daraufhin das neue Maximum der Fig. 7 dem Absorptionsmaximum des Sehpurpurs zuordnen, das jedoch nach den bekannten Arbeiten anderer Autoren in der Gegend von 500 mμ liegt (vgl. hierzu S. 29). Bei

<sup>1)</sup> III. Mitteilung, S. 89.

<sup>2)</sup> V. Mitteilung, S. 271.

einer Erregungsdauer von 160 Sekunden wurde jedoch eine neue Veränderung beobachtet. Der Dichroismus im Rot verschwindet praktisch vollkommen, und es bleibt nur das kurzwelligere Maximum übrig, das sich bei weiterer Erregung zunächst noch erhöht, um bei 640 Sekunden wieder kleiner zu werden.

Zahlreiche Beobachtungen an verschiedenen Präparaten zeigten dann, dass diese Veränderung der Kurvenform nicht nur mit der zunehmenden Erregung, sondern auch im Dunkeln im Laufe einiger Stunden eintritt, so dass sich immer ein photochemischer Vorgang und eine Nachwirkung überlagern, da die genaue Durchmessung eines Präparats in den verschiedenen Spektralfarben

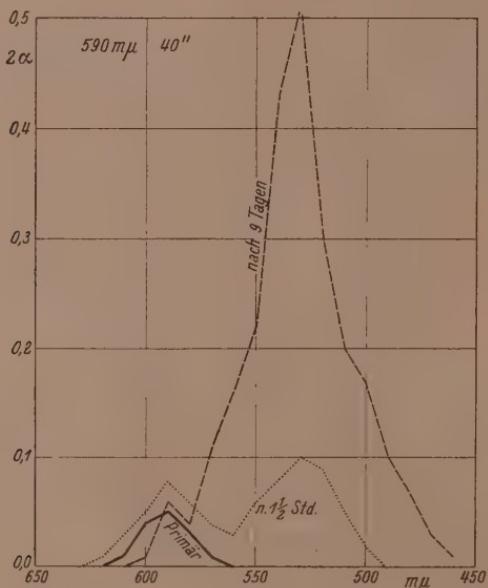


Fig. 8.

längere Zeit in Anspruch nimmt. Da der Umschlag der normalen primären Farbenanpassung in die Nachwirkungskurve quantitativ noch unbekannt ist, können die Höhen der Maxima der primären Kurven in Fig. 7 nicht miteinander verglichen werden, worauf S. 39 schon hingewiesen wurde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Durch das gleichzeitige Ablauen von zwei verschiedenen Prozessen wird natürlich die Behandlung der sehr wichtigen Frage erschwert, wie die Systeme durch verschiedene eingestrahlte Energiemengen verändert werden. Sie konnte bei

Um etwas reinere Verhältnisse zu schaffen, haben wir bei den späteren Versuchen jede Platte immer nur einmal erregt und sie dann nach verschiedenen Dunkelpausen mehrfach nachgemessen.

Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 8 für eine ausgewaschene Platte, die zunächst 40 Sekunden mit gelber Strahlung von  $590 \text{ m}\mu$  erregt wurde. Die ausgezogene Kurve zeigt das normale Maximum bei  $590 \text{ m}\mu$ . Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden hatte sich ein neues Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  ausgebildet, das sich innerhalb 8 Tagen im Dunkeln ganz außerordentlich erhöhte, während nur eine ganz schwache Diskontinuität ( $0.02^\circ$ ) im Gelb übrig blieb. Dass die primäre Erregung für die Nachwirkung unbedingt erforderlich war, geht am klarsten aus der Tatsache hervor, dass die Schwingungsrichtung bei der dichrometrischen sekundären Kurve mit der Schwingungsrichtung bei der primären übereinstimmt.

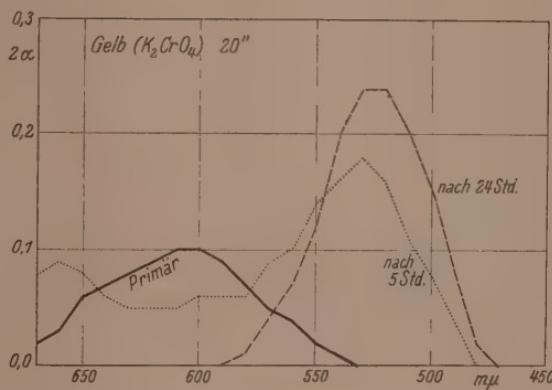


Fig. 9.

Dasselbe zeigt Fig. 9 für eine nicht ausgewaschene Platte, die 20 Sekunden mit Licht erregt wurde, das mit einem Kaliumchromatfilter gelb gefärbt war. Die primäre Kurve hat ein Maximum bei etwa  $600 \text{ m}\mu$ . Nach 5 Stunden hatte sich schon ein neues Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  ausgebildet, das nach weiteren 19 Stunden sich noch erhöhte, während das primäre Maximum vollkommen verschwand.

Weitere Beispiele für die Kurvenverschiebungen sind in den Fig. 10 bis 12 wiedergegeben. Bei Fig. 10 fand die Erregung mit grünem, einfärbigem Licht von

den früheren einfacheren und stabileren Systemen durch stufenweise Weitererregung untersucht werden. Bei den künstlichen Netzhäuten ist dies nicht mehr möglich, und man muss daher die Intensität der Erregungsstrahlung verändern, die nur möglichst kurze Zeit einwirken darf. Experimentell sind hier gewisse Grenzen gesetzt. Denn die Intensität der monochromatischen Lichter ist trotz Verwendung der lichtstarken Universalfilter nach CHRISTIANSEN nicht leicht weiter zu steigern, und bei geringer Lichtstärke sind die dichrometrischen Effekte nur sehr gering. Die Vorarbeiten für Versuche in dieser Richtung sind jedoch im Gange, und wir hoffen, bald über die Resultate berichten zu können.

550 m $\mu$  statt. Nach 3 $\frac{1}{2}$  Stunden hatte sich die Spitze erhöht und war von 550 nach 530 m $\mu$  gewandert. Bei Erregung mit 530 m $\mu$  (Fig. 11) blieb das Maximum an derselben Stelle, und die Nachwirkung drückt sich nur durch eine geringe Erhöhung des Maximums aus. In Fig. 12 wurde mit hellblauem Licht von 470 m $\mu$  erregt. Nach 2 Stunden hatte sich die Spitze bei 470 m $\mu$  erniedrigt, während gleichzeitig

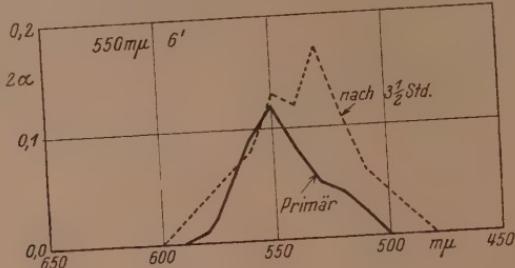


Fig. 10.

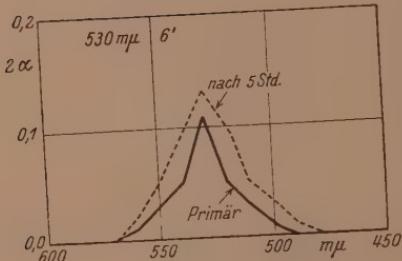


Fig. 11.

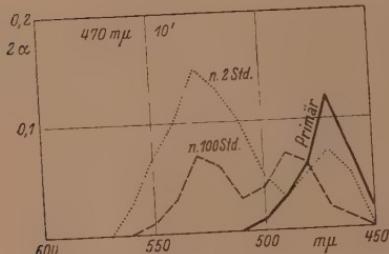


Fig. 12.

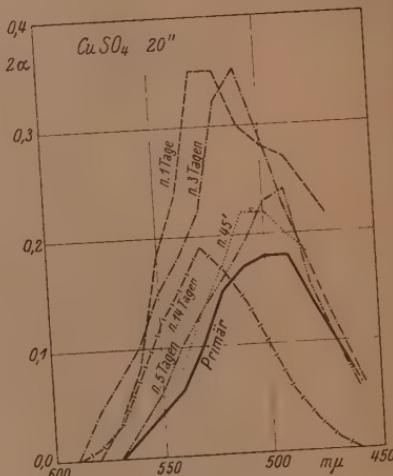


Fig. 13.

ein höheres Maximum bei 530 m $\mu$  auftrat. Nach 4 Tagen hatte die Kurve eine unregelmässige Form angenommen. Auch mit weisser Erregung findet eine starke Nachwirkung statt, wie aus den gestrichelten Kurven der Fig. 4 und 5 hervorgeht. Das Maximum bleibt aber ungefähr an seiner Stelle. Sehr merkwürdige Veränderungen wurden gemessen, als mit blauem Licht, das mit einem Kupfersulfatfilter erzeugt war, erregt wurde (Fig. 13). Die primäre Kurve zeigt ein Maximum im

Hellblau bei etwa  $490 \text{ m}\mu$ . Aber schon nach 45 Minuten hatte es sich unter Erhöhung nach  $510 \text{ m}\mu$  und nach 1 Tag nach etwa  $530 \text{ m}\mu$  verschoben. Bei weiterem Nachmessen nach 3, 5 und 14 Tagen flachte die Spitze allmählich ab und schwankte scheinbar periodisch in ihrer Lage.

Auf S. 41 wurde in Fig. 7 auf die Veränderung der Kurvenform bei Erregung mit einem Rotfilter hingewiesen, als die Erregungsdauer immer weiter verlängert wurde. Wenn man aber mit monochromatischem Rot von  $640 \text{ m}\mu$  nur einmal erregte, verschwand, wie aus Fig. 14 hervorgeht, die Spitze im Rot nicht, und es entstand auch kein neues Maximum im kurzwelligeren Spektralgebiet. Das langwellige Rot verhält sich also anders, als die sämtlichen anderen reinen und gemischten Lichter, bei denen die Nachwirkung immer zur Ausbildung eines Maximums im Grün bei etwa  $530 \text{ m}\mu$  führte. Dieses Maximum war regelmässig höher, als die primäre Spitze für die Erregungsfarbe.

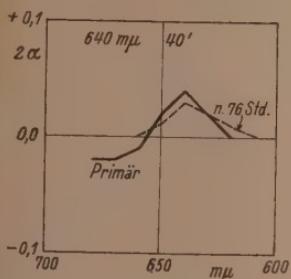


Fig. 14.

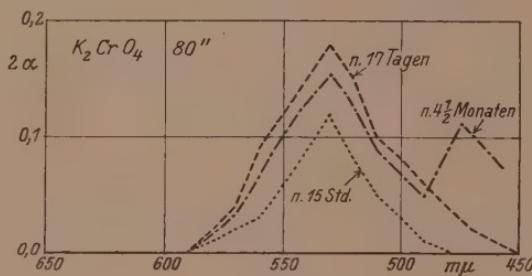


Fig. 15.

Es wurde auch mehrfach beobachtet, dass es überhaupt nicht zur Ausbildung einer wirklich messbaren primären Spitze kam, und dass trotzdem beim längeren Liegen eine Nachwirkungsspitze bei  $530 \text{ m}\mu$  hervorgerufen wurde. Fig. 15 zeigt einen solchen Fall, bei dem eine Platte 80 Sekunden mit dem Chromatfilter erregt wurde. Unmittelbar nach der Erregung war keine Spur von Dichroismus zu bemerken, nach 15 Stunden hatte sich ein deutliches Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  ausgebildet, das sich in 14 Tagen noch weiter erhöhte. Es liegen also hier gewissermassen latente Bilder vor, die sich erst nachträglich sichtbar entwickeln.

#### e) Einfluss von gemischem Erregungslicht.

Im vorigen Abschnitt wurden bei der Besprechung der Nachwirkungen auch einige Versuche erwähnt, bei denen die Färbung des weissen Bogenlampenlichts nicht durch die strengen CHRISTIANSEN-

Filter, sondern mit gewöhnlichen Lichtfiltern vorgenommen wurde, die ein sehr breites Spektralgebiet hindurchliessen. Hierbei wurde eine sehr auffallende Beobachtung gemacht, die im Hinblick auf das Gesamtproblem wichtig ist.

Schon die Weisserregung der Farbstoffsichten und der künstlichen Netzhaut hatten gezeigt, dass die Effekte von gemischtem Licht sich durchaus nicht additiv aus den Effekten der Komponenten zusammensetzen. Es liegt hier eine ganz charakteristische Eigenschaft der Systeme vor, die sich mit polarisiertem Licht photodichroatisch erregen lassen, auf welche in einer folgenden Mitteilung noch im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen eingegangen werden soll, da hier der Schlüssel zur Theorie des ganzen Komplexes der neuen Effekte vorzuliegen scheint. Hier soll die Erscheinung nur vom phänomenologischen Standpunkt aus behandelt werden.

Wir sahen bei den Weisserregungen, dass Spektralgebiete an den Enden des sichtbaren Spektrums, die im Weiss sicher in viel grösserer Intensität vorhanden waren, als nach ihrer Isolierung durch Filter, in der Weisskurve überhaupt nicht,

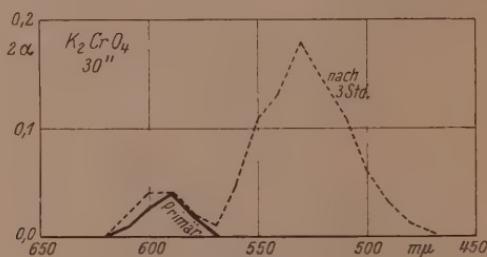


Fig. 16.

auffallend schwach oder sogar negativ auftreten. Um zu vergleichen, ob auch farbige Lichtmischungen ähnliche Effekte zeigten, liessen wir unmittelbar nacheinander auf Platten, die derselben Präparation entstammten, einmal gelbes Licht einwirken, das mit einem Flüssigkeitsfilter von 0.2 norm. Kaliumchromat in 2 cm Schichtdicke erhalten war, und das andere Mal ein enges gelbes Spektralgebiet mit einem Maximum bei 590 m $\mu$  und einer Halbwertbreite von etwa 10 m $\mu$  mit Hilfe des CHRISTIANSEN-Filters. Der optische Schwerpunkt des Chromats lag etwa bei 590 m $\mu$ . Wie aus Fig. 16 zu ersehen ist, liegt das primäre Maximum der Kurve gleichfalls bei 590 m $\mu$ , zu dem später das normale Nachwirkungsmaximum trat. Diese Versuche wurden häufig wiederholt, immer mit demselben Erfolg, dass das Maximum der Filtergelbkurve sehr nahe beim optischen Schwerpunkt lag. So liegt es in Fig. 9, die mit einer anderen Platte aufgenommen wurde, bei etwa 600 m $\mu$ .

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu bemerken: Die Absorption des Kaliumchromats unter den Versuchsbedingungen war unterhalb

etwa  $500 \text{ m}\mu$  praktisch vollständig. Es wurde also aus dem weissen Licht ein Spektralgebiet im Blau ausgeschaltet, das in den Weisskurven (vgl. Fig. 4 und 5) kaum vorhanden war. Dagegen wirkte alles längerwellige Licht bis zum äussersten Rot. Dadurch fand eine Verschiebung des Maximums der Weisskurve um  $60 \text{ m}\mu$  nach Rot zu statt in ein Gebiet hinein, das vorher in der Weisskurve, die meistens nur bis etwa  $580 \text{ m}\mu$  reichte, überhaupt nicht vorhanden war.

Ebenso auffallend ist die Wirkung eines Kupfersulfatfilters (15% Kupfervitriol in 5 cm Schichtdicke), dessen Hauptabsorptionsspektrum im Rot liegt, das in der Weisskurve nicht vorkommt, wie aus Fig. 13 hervorgeht. Das Maximum wird dadurch um etwa  $40 \text{ m}\mu$  nach Blau verschoben und liegt in der Gegend von  $490 \text{ m}\mu$  im Hellblau, annähernd beim Schwerpunkt des Farbilters, wo sich die Weisskurve nur mit ihren letzten Ausläufen befindet.

Diese Erscheinungen sind bei Berücksichtigung der Tatsache, dass unser lichtempfindliches System mit einem im Auge vorkommenden Farbstoff präpariert wurde, von Wichtigkeit. Sie zeigen uns, dass für die künstliche Netzhaut gemischte farbige Lichter engen Spektralgebieten in ihrer Wirkung äquivalent sind. Dass für die wenigen untersuchten Fälle die Äquivalenz annähernd mit der für ein farbentüchtiges Auge gefundenen übereinstimmt, betrachten wir als ein wesentliches Argument zugunsten der Grundannahme, dass der Sehpurpur des Auges auch für das Farbensehen von Bedeutung ist, und dass sich im Auge dieselben Veränderungen der Systeme abspielen, die wir in der künstlichen Netzhaut messend verfolgen können.

Die weitere Untersuchung dieser Erscheinungen ist im Gange. Sie wird auf die Mischung von Spektrallichtern ausgedehnt, um die bekannten „Farbengleichungen“ der künstlichen Netzhaut und die Lage der komplementären Farbpaare festzustellen.

Die physiologisch interessante Frage, welcher dichrometrischen Kurve eine Purpurerregung der Sehpurpur-Gelatineschicht entspricht, wurde bis jetzt nur mit einem Versuch behandelt, in dem als Lichtfilter eine Lösung von Kristallviolett benutzt wurde, die zwischen

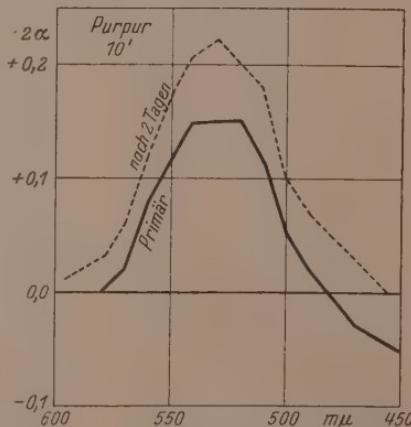


Fig. 17.

608 und 535 m $\mu$  weniger als 1% durchliess. Die Dichrometerkurve ergab nicht, wie zuerst erwartet wurde, zwei Maxima im Rot und Blau, sondern nach Fig. 17 ein auffallend breites Maximum in der Gegend von 530 m $\mu$ , das nach 2 Tagen in die normale Nachwirkungskurve übergegangen war. Die zum Vergleich aufgenommene Kurve für ein Grün von 530 m $\mu$  hatte dagegen ein ungewöhnlich scharfes Maximum an derselben Stelle, das gleichfalls in eine normale Nachwirkung überging (Fig. 11). Da wir wegen Materialmangel keine Kontrollbestimmungen ausführen konnten, und weil außerdem das verwendete Filter keine reine Purpurfarbe mit vollkommener Auslöschung im Grün hindurchliess, halten wir die Frage nach der dichrometrischen Kurve für Purpur noch nicht für entschieden.

#### f) Anomale Effekte mit Froschnetzhäuten.

Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Erscheinungen verliefen, mit Ausnahme der Nachwirkungen, so vollkommen analog mit den bei den Farbstoffen und Photochloriden beobachteten, dass wir sie als normal betrachten. Die Versuche wurden in den Monaten Juni bis August ausgeführt und mit Beginn des Wintersemesters im November wieder aufgenommen. Da nur wenig Platten aus den ersten Präparationen zur Verfügung standen, wurde aus den Netzhäuten von 80 Fröschen vier 9/12-Platten hergestellt, um etwas variierte Präparationsbedingungen zu studieren<sup>1)</sup>. So wurden für zwei Platten die Netzhäute nicht mit einer rein wässerigen Lösung von Natrium-cholat extrahiert, sondern mit einem Zusatz von 0·25% Gelatine, die als Schutzkolloid dienen sollte, um den Sehpurpur in möglichst hoch-disperser Form in Lösung zu erhalten. Der zum Guss der Schichten erforderliche Rest von Gelatine wurde nachträglich zugesetzt. Die anderen beiden Platten wurden nach S. 34 präpariert.

Um weiter die Haltbarkeit der künstlichen Netzhäute noch weiter zu steigern, wurde je eine Platte der beiden Präparationen in einem Vakuumexsiccatore über Chlorcalcium aufbewahrt, wobei allerdings die Schicht sich teilweise ablöste.

<sup>1)</sup> Auf eine merkwürdige Eigenschaft der Cholsäure, ein rein weisses Präparat von Merck, sei hier kurz hingewiesen. Bei den hier erwähnten Präparationen wurde während der stets erforderlichen blinden Vorversuche beobachtet, dass die Cholat-gelatine auf den Platten nicht erstarrte. Da angenommen wurde, dass vielleicht an der Oberfläche der Pulvermasse durch die Luft Veränderungen eingetreten waren, wurde die obere Schicht verworfen. Die aus dem Innern entnommene Cholsäure zeigte dann diese Störung nicht.

Weiter wurde bei diesen Versuchen eine neue Erregungseinrichtung angewendet, die auch die Mischung von Spektrallichtern erlaubte. Sie sei hier nur kurz beschrieben, weil aus gleich zu erwähnenden Gründen ihre Brauchbarkeit noch nicht erwiesen ist. Als Lichtquelle wurde eine Wolfram-Punktlampe verwendet, die dem einen von uns von der Osram-Studiengesellschaft, Berlin, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war. Durch eine Glaslinse wurde die glühende Wolframkugel auf zwei benachbarte, in ihrer Weite und Lage veränderliche Spalte projiziert, in deren Ebene sich eine Linse befand, die den Kondensor in einem geradsichtigen RUTHERFORD-Prisma abbildete. Das Prisma befand sich zwischen zwei Linsen, mit denen die von beiden Spalten entworfenen Spektren in einem Austrittsspalt gleichzeitig abgebildet wurden. In der Ebene des Austrittsspalts wurde mit einer kurzbrennweiten Linse eine am Prisma angebrachte rechteckige Blende mit einem WOLLASTON-Prisma zweimal übereinander auf dem zu untersuchenden Objekt abgebildet, wie es für die dichrometrische Differentialmethode<sup>1)</sup> erforderlich ist. Um Versuche mit weissem Licht zu machen, wurde das Prisma mit den beiden Linsen durch ein entsprechendes, mit gleichartigen Linsen versehenes Rohrstück ohne Prisma ersetzt. Als Farbenmischapparat arbeitete die Anordnung ausgezeichnet, ihre Eignung zur Erregung der künstlichen Netzhäute konnte aber noch nicht sicher erwiesen werden, da auffallenderweise die nach der neuen Präparation hergestellten Platten keine Farbenempfindlichkeit zeigten.

Die mit weissem, gelbem, grünem und blauem Filterlicht erhaltenen dichrometrischen Kurven zeigten an Platten, die nicht im Vakuum getrocknet waren, eine allgemeine Gestalt, die stark von der gewohnten abwich, wie aus den Fig. 18 bis 21 hervorgeht. Es wurde meistens auch bei den kürzesten Erregungen das bekannte Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  beobachtet. Daneben erschien aber auf der kurzweligen Seite ein Minimum, das ganz abweichend von den früher beobachteten negativen Effekten auffallend beständig war und erst nach mehreren Tagen langsam verschwand. Gleichzeitig verringerte sich dabei aber auch die Höhe des Maximums, das sich in den früheren Versuchen regelmässig bei der Nachwirkung vergrössert hatte.

Aus Gründen, die im Abschn. V zu besprechen sind, glaubten wir, dass diese Kurvenform die Bildung von Sehgelb aus dem Sehpurpur anzeigen<sup>2)</sup>. Da nun die früheren Versuche von NAKASHIMA<sup>3)</sup> gezeigt hatten, dass dieses intermediäre Produkt der Sehpurpurbleichung besonders leicht bei einem geringen Säuregehalt der Sehpurpurlösungen entstand, war es nicht ausgeschlossen, dass unsere künstlichen Netzhäute von der Präparation her zufällig noch etwas sauer waren. Da die Natriumcholatlösungen immer durch Zusatz der äquivalenten Menge 0.1 norm. Natronlauge zur abgewogenen Cholsäure mit einem ganz ge-

<sup>1)</sup> II. Mitteilung.    <sup>2)</sup> Vgl. Fig. 33, S. 60.    <sup>3)</sup> Loc. cit., S. 31.

ringen Überschuss von Natronlauge hergestellt waren, war eine schwache Abweichung von der genauen Neutralisation leicht möglich. Wir behandelten daher nachträglich einige Plattenstücke mit ganz verdünntem Ammoniak oder 0.001 norm. Natronlauge, indem wir sie zunächst  $\frac{1}{2}$  Stunde mit destilliertem Wasser aufquellen ließen und sie dann 5 Minuten in das alkalische Bad legten.

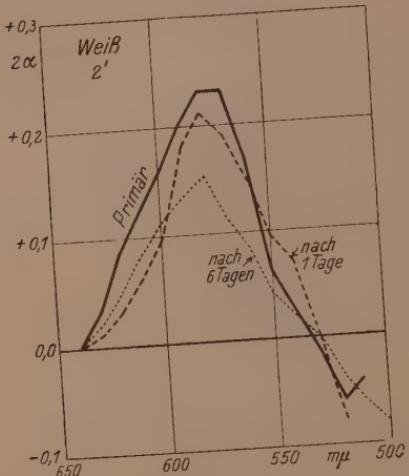


Fig. 18.

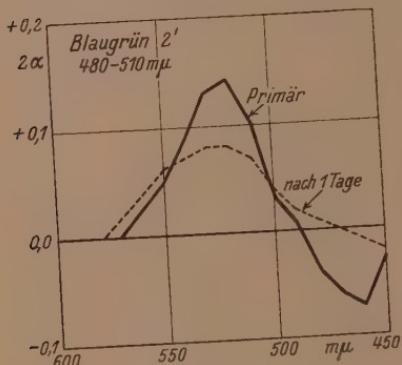


Fig. 19.

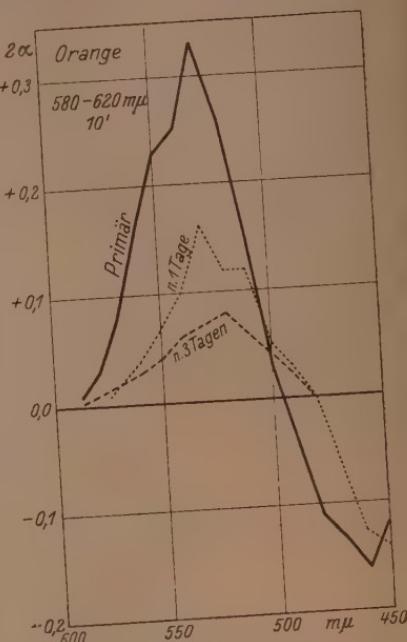


Fig. 18.

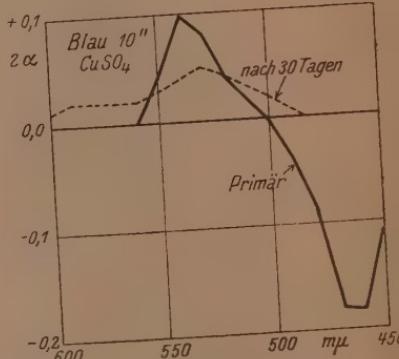


Fig. 21.

Fig. 18 bis 21. Keine dichrometrische Farbenanpassung in schwach sauren Schichten (vgl. S. 61).

Durch diese Behandlung verschwanden die negativen Effekte im Blau, die nach unserer Vermutung dem Übergang in Sehgelb angehören, sofort, und die Nachwirkungseffekte zeigten dieselbe Eigenschaft wie früher, dass sich ihr Maximum im Laufe der Zeit ständig erhöhte. Ausserdem war jetzt eine Farbenanpassung vorhanden.

Die Farbenanpassungseffekte waren aber viel weniger klar als früher. Für rotes Licht konnte überhaupt keine Empfindlichkeit beobachtet werden, und eine eigentliche Farbenanpassung erhielten wir nur mit gelbem Filterlicht (Chromat) bei einer Erregungsdauer von 1 Sekunde, wie Fig. 22 zeigt. Nach 6 Stunden hatte sich aber schon das normale Nachwirkungsspektrum mit dem Maximum bei  $530\text{ m}\mu$  ausgebildet, das sich nach 20 Tagen noch erhöhte. Schon nach einer Erregung von 5 Sekunden war bei einer anderen Platte das Nachwirkungsmaximum bei  $530\text{ m}\mu$  sehr stark ausgebildet, und das eigentliche Maximum der Farbenanpassung bei  $590\text{ m}\mu$  war nur ganz schwach vorhanden. Die Platte war also schon nach 5 Sekunden „überexponiert“.

Die im Vakuum getrockneten Platten zeigten unserer Vermutung entsprechend auch bei Expositionen von 10 Minuten in weissem Licht keinerlei Effekte. Nach dem Baden mit 0.001 norm. Alkali waren ihre Eigenschaften ähnlich wie die beschriebenen.

Wir wollen es unterlassen, die zahlreichen weiteren Versuche mit dieser Präparation hier zu beschreiben, sind aber vollkommen davon überzeugt, dass wir hier typisch anomale Erscheinungen vor uns haben. Die einzige Ursache hierfür sehen wir in der Tatsache, dass wir „Winterfrösche“ vor uns hatten, die sich in ihren biologischen Eigenschaften (Ernährung, Kreislauf) von den „Sommerfröschen“ unterscheiden, die zu den ersten Versuchen verwendet wurden. Wenn unsere Vermutung zutrifft, was nur durch längere Versuchsperioden entschieden werden kann, liegt hier eine interessante Verknüpfung der optischen und photochemischen Eigenschaften der Sehpurpurpräparate mit dem biologischen Zustand der Versuchstiere vor.

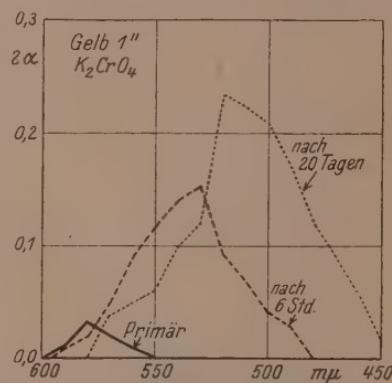


Fig. 22. Regenerierung der Farbenanpassungseffekte durch schwaches Alkali.

### g) Sehpurpurpräparat aus Fischnetzhäuten.

Um einige Erfahrungen mit dem Sehpurpur anderer Tierarten zu erlangen, wurde eine Sehpurpur-Gelatineplatte mit dem Cholatextrakt aus den Netzhäuten des Bley (*Abramis brama*) hergestellt. Hierzu wurden 25 Netzhäute in der gewöhnlichen Weise behandelt, wobei beachtet wurde, dass die Lösung schwach alkalisch war. Die künstliche Netzhaut war in doppelter Schicht schwach rötlich gefärbt. Die Erregung fand in der S. 49 erwähnten Anordnung mit der Wolfram-Punktlampe ohne Prisma statt. Zur Färbung des Lichts wurden Lichtfilter verwendet. Es wurden auch hier immer zwei Platten mit Paraffinöl zwischen den Schichten untersucht.

Eine typische Weisskurve zeigt Fig. 23 nach 10 Sekunden langer Erregung. Das Maximum ist flacher, als bei den aus Froschnetzhäuten gewonnenen Präparaten und liegt in der Gegend von  $550 \text{ m}\mu$ . Auch hier ist eine Nachwirkung zu beobachten (gestrichelte Kurve), die ihr Maximum ebenfalls bei  $550 \text{ m}\mu$  hat, aber deutlich niedriger liegt als das primäre Maximum. Der Photodichroismus war meistens nach 3 bis 5 Tagen vollkommen verschwunden.

Normale Farbenanpassungen haben wir bis jetzt nur für gelbes Licht (Kaliumchromat) beobachtet. Bei 15 Sekunden Exposition erhielten wir die ausgezogene Kurvenform der Fig. 24, die sich am folgenden Tag in die gestrichelte umgewandelt hatte. Das richtige Anpassungsmaximum bei  $590 \text{ m}\mu$  war verschwunden und das kurzwelligere Maximum bei  $550 \text{ m}\mu$  hatte sich wenig erhöht. Die Platte war also überexponiert. Mit 7 Sekunden erhielten wir nach Fig. 25 nur das primäre Anpassungsmaximum, das nach 4 Tagen praktisch verschwunden war, während sich das Nebenmaximum bei  $550 \text{ m}\mu$  ausgebildet hatte. Gleichzeitig wurde der Dichroismus im Blau stark negativ.

Mit dem Rotfilter nach MIETHE (S. 41) fand, wie Fig. 26 zeigt, eine sehr merkwürdige „negative Farbenanpassung“ statt. Nach 40 Sekunden Exposition hatte sich ein ausgesprochenes Minimum bei  $660 \text{ m}\mu$  ausgebildet. Bei fortgesetzter Erregung während weiterer 40 Sekunden war das Minimum noch etwas tiefer geworden, und ein negativer Ast wie bei Fig. 25 war gleichzeitig mit einem unsicheren Maximum bei  $550 \text{ m}\mu$  entstanden. Der Verlauf des Photodichroismus war nach eintägigem Aufenthalt der Schichten im Dunkeln praktisch unverändert, und nach 4 Tagen war die Schicht isotrop geworden. Eine solche negative Farbenanpassung für Rot war auch einmal bei einer frischen Platte aus den Netzhäuten von Sommerfröschen erhalten worden, konnte aber ebenso wie hier bei der Fischnetzhaut nicht reproduziert werden.

Wenn mit grünem Licht erregt wurde, das unter Einschaltung eines Chromat- und eines Kupfersulfatfilters erhalten war, welches das Licht nur zwischen etwa 580 und  $500 \text{ m}\mu$  durchliess, erhielten wir bei einer Exposition von 5 Minuten das deutliche Maximum bei etwa  $540 \text{ m}\mu$  (Fig. 27, ausgezogene Kurve), das sich im Dunkeln am folgenden Tage nach  $550 \text{ m}\mu$  verschoben hatte. Es war aber sehr auffallend, dass das Blaufilter allein bei derselben Expositionszeit einen viel schwächeren Photodichroismus mit ganz anderer Verteilung ergab, wie aus Fig. 28 zu ersehen ist.

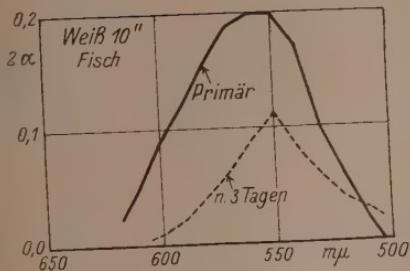


Fig. 23.

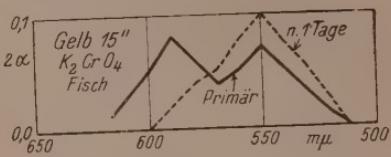


Fig. 24.

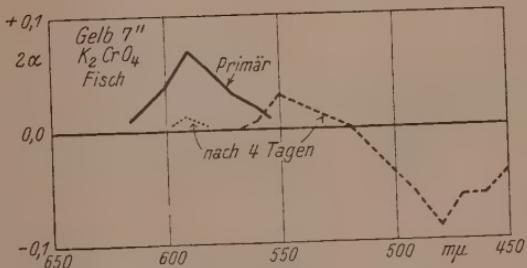


Fig. 25.

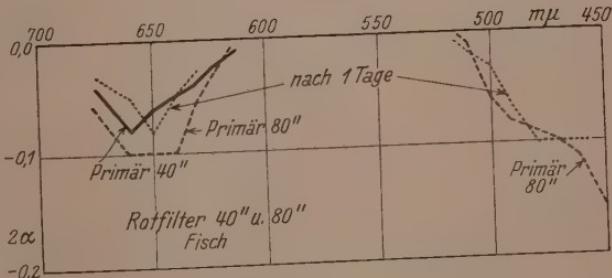


Fig. 26.

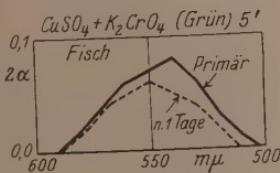


Fig. 27.

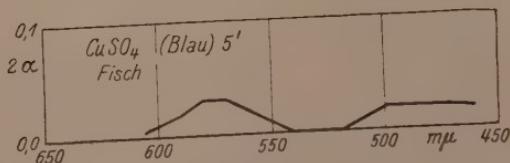


Fig. 28.

Fig. 23 bis 28. Dichrometrische Kurven mit Sehpurpur von Fischen.

Wir haben also auch hier die schon auf S. 45 betonte mangelnde Additivität der Wirkung der einzelnen Komponenten im gemischten Licht.

Wenn wir auf Grund der noch nicht sehr zahlreichen Versuche am Fisch-Sehpurpur etwas aussagen wollen, so sehen wir, dass sicher Andeutungen für Farbenanpassungen vorhanden sind, die aber bei weitem nicht so klar und eindeutig sind, wie die beim Sommerfrosch-Sehpurpur. Sowohl das Maximum der Weisskurve, als auch das der Nachwirkungskurve sind um etwa 20  $m\mu$  nach Rot verschoben. Ganz charakteristisch unterscheidet sich aber die Nachwirkungskurve der Fische von der der Frösche in schwach alkalischem System dadurch, dass sie mit der Zeit verschwindet.

#### h) Nachwirkungen.

An verschiedenen Stellen wurde auf die charakteristischen Unterschiede der Veränderlichkeit der Nachwirkungen hingewiesen. Ganz allgemein haben die Nachwirkungen der Sommerfroschpräparate eine

überraschend lange Lebensdauer. So wurde eine primäre Weisskurve (Fig. 29), deren Maximum am folgenden Tage auf das Doppelte angewachsen war, nach 4 Monaten nachgemessen. Hierbei hatte sich das Maximum auf das Siebenfache erhöht. Ähnliche Resultate erhielten wir auch mit anderen Präparaten.

Bei einer Gelb-Erregung, die so schwach war, das überhaupt kein primärer Effekt vorhanden war, hatte sich das „latente Bild“, wie Fig. 15 (S. 45) zeigt, nach 1 Tag deutlich, und nach 17 Tagen noch weiter entwickelt. Diese Kurve blieb  $2\frac{1}{2}$  Monate praktisch unverändert, nach  $4\frac{1}{2}$  Monaten hatte sich aber daneben noch ein Maximum im Blau bei etwa  $470 m\mu$  entwickelt. Ähn-

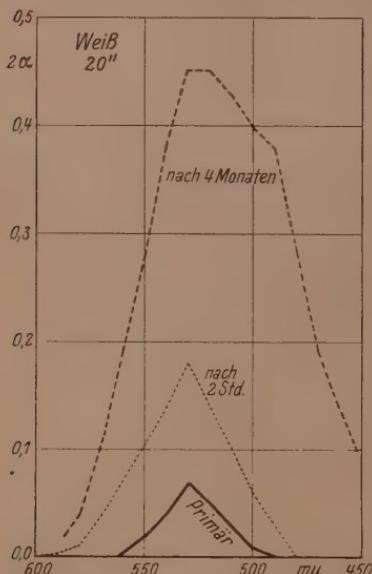


Fig. 29. Lange Lebensdauer der Nachwirkung.

liche spät entwickelte Nachwirkungsmaxima im Blau haben wir mehrfach beobachtet, ohne ihre Entstehungsbedingungen sicher angeben zu können (vgl. S. 44).

Dass während einer Beobachtungsperiode von mehreren Monaten die künstlichen Netzhäute ihre normalen lichtempfindlichen Eigenschaften nicht wesentlich geändert hatten, geht aus den in Fig. 30 bis 32 wiedergegebenen Versuchen hervor, die an Sommerfroschpräparaten 5 Monate nach ihrer Herstellung ausgeführt wurden. Die Belichtungsapparatur war nicht dieselbe, wie bei den ersten Versuchen mit diesen unausgewaschenen Platten, so dass die Veränderlichkeit der Lichtempfindlichkeit in 5 Monaten nicht abgeschätzt werden kann. Die Beleuchtungsstärke der Ob-

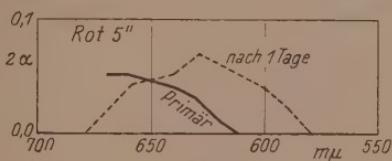


Fig. 30.

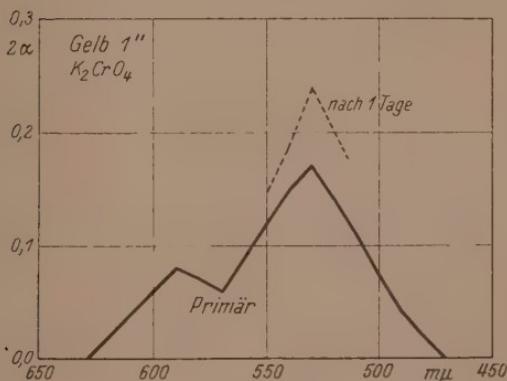


Fig. 31.

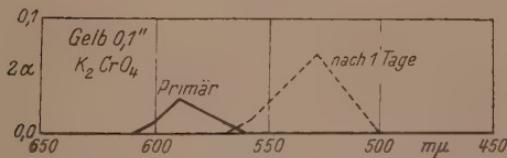


Fig. 32.

Fig. 30 bis 32. Lichtempfindlichkeit 5 Monate alter Präparate.

jekte war aber stärker als früher. Mit einem Rotfilter ergab sich mit 5 Sekunden Erregung eine primäre Farbenanpassungskurve im äussersten Rot, die am folgenden Tag ein Maximum bei  $630 \text{ m}\mu$ , etwa dem Schwerpunkt des Rotfilters, zeigte (Fig. 30). Mit einem Chromatfilter ergab sich bei 1 Sekunde Erregung nach Fig. 31 das typische Bild einer überexponierten Platte. Am folgenden Tag war nur noch die normale Nachwirkungskurve mit dem Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  vorhanden. Schliesslich wurde an demselben Präparat mit Hilfe eines von der Zeiss-Ikon AG. in liebenswürdiger Weise überlassenen Compur-Verschlusses eine Momentaufnahme von 0,1 Sekunde

im Gelb gemacht. Nach Fig. 32 hat sich dabei primär eine reine Anpassungskurve bei  $590 \text{ m}\mu$  ausgebildet, die am folgenden Tag die höhere Nachwirkungskurve bei  $530 \text{ m}\mu$  ergab.

Während nach Weiss- und Gelb-Erregung die Nachwirkungskurven der alkalischen Präparate (Sommer- und Winterfrösche) eine dauernde Erhöhung zeigten, scheinen die Verhältnisse bei Primärerregung mit kurzweligen Strahlen etwas verschieden zu sein. Auch hier ist regelmässig die Nachwirkungskurve zuerst höher als das primäre Maximum der Farbenanpassung, doch nimmt seine Höhe, wie aus den früheren Fig. 12 und 13 zu ersehen ist, dann wieder ab. Ausserdem kommen hier die merkwürdigen Schwankungen des Maximums vor, auf die S. 45 bei Fig. 13 schon hingewiesen wurde.

Durchaus verschieden sind aber die Verhältnisse bei den künstlichen Netzhäuten aus Fisch-Sehpurpur, bei denen das Nachwirkungsmaximum niedriger, als das primäre Maximum bei der Farbenanpassung ist.

Bei den Winterfroschpräparaten ohne alkalisches Nachbad war die Form der primären dichrometrischen Kurve für alle Farben die gleiche. Irgendeine charakteristische Veränderung ausser einem langsamem Verschwinden des Photodichroismus war nicht zu beobachten, so dass man nicht eigentlich von einer Nachwirkung sprechen kann.

#### V. Beziehung der neuen Beobachtungen zu älteren Erfahrungen.

Wenn wir zunächst die dichrometrischen Kurven bei den normalen Frosch- und Fischpräparaten betrachten, so verlaufen die primären Effekte durchaus analog, wie bei den einfacheren Farbstoffsichten in Kollodium und Gelatine. Die dichrometrischen Spitzen liegen im Schwerpunkt der verwendeten Farbfilter, und wie bei den Pinacyanol-Kollodium- und Photochloridschichten treten mehrfach negative Effekte auf. Die nicht additive Wirkung des gemischten Lichts wurde schon ausführlich diskutiert, und wir können auch hier ohne weiteres unsere durch die früheren Versuche weitgehend gestützten Annahmen für die Effekte machen. Danach bewirkt das Licht im Anfang keine eigentlich photochemischen Veränderungen, sondern mechanische Deformationen in zusammengehörigen Micellen, die den Farbstoff und andere Bestandteile des Systems enthalten. Da wir bei der Erregung linear polarisiertes Licht anwendeten, sind die Deformationen gerichtet und ermöglichen so die empfindliche Messung mit dem Dichrometer. Die charakteristische Wirkung ge-

mischten Lichts ist auf die antagonistischen Effekte lang- und kurzwelligen Lichts zurückzuführen, die als „Farbenanpassungen I. und II. Art“ bei den Photochloriden nachgewiesen waren.

Auch das Auftreten eines zweiten Maximums bei stärkerer Erregung, die wir mehrfach als eine Überexposition bezeichneten, ist schon aus früheren Messungen, besonders beim Pinacyanol, bekannt. Damals konnten wir ohne weiteres das höhere Nebenmaximum mit dem leicht messbaren Absorptionsmaximum des Farbstoffs identifizieren. Die ganz überraschende Konstanz des Nebenmaximums bei den Sehpurpur-Gelatineschichten, das auch mit dem Maximum der Nachwirkungskurve übereinstimmt, legt natürlich den Schluss nahe, dass die Sehpurpur-Gelatine ein Absorptionsmaximum bei  $530 \text{ m}\mu$  besitzt, das wir aber wegen der ausserordentlich schwachen Färbung der Präparate noch nicht messen konnten.

Das Maximum liegt aber nicht an derselben Stelle, wie das von den früheren Bearbeitern des Sehpurpurproblems gefundene, bei etwa  $500 \text{ m}\mu^1$ ), sondern um etwa  $30 \text{ m}\mu$  nach Rot verschoben. Für eine solche Verschiebung lassen sich aus bekannten Erfahrungen leicht Gründe angeben, denn es ist bekannt, dass ganz allgemein die Absorption von Farbstoffen in festen Gelatineschichten merklich gegen die Absorption der wässerigen Lösung nach Rot verschoben ist. Besonders von HÜBL<sup>2)</sup> sind zahlreiche Beispiele bei seinen Vorschriften zur Herstellung von festen Gelatinelichtfiltern angegeben. Auch die Anwendung der allerdings nicht streng gültigen KUNDTschen Regel lässt eine Verschiebung nach Rot durch Erhöhung des Brechungsexponenten des Mediums erwarten, der für wässerige Lösung etwa 1.33 und für die feste Gelatine etwa 1.50 beträgt. Weiter liegt der KIRCHNER-ZSIGMONDY-Effekt<sup>3)</sup> über die Verschiebung der Absorption hochdisperser Metallsole in trockenen und feuchten Gelatineschichten in derselben Richtung, der auch bei den früheren Arbeiten mit den Photochlorid-Gelatinesystemen stets auftrat<sup>4)</sup>. Schliesslich konnte von dem einen von uns häufig beobachtet werden, dass das Absorptionspektrum einer verdünnten Farbstofflösung gegen eine konzentrierte etwas nach Rot verschoben ist<sup>5)</sup>. Die deutlich verschiedene Lage des

<sup>1)</sup> Vgl. S. 29. <sup>2)</sup> A. HÜBL, Die photographischen Lichtfilter. Halle 1910. Und im Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. VIII, S. 78. Wien 1929. <sup>3)</sup> F. KIRCHNER und R. ZSIGMONDY, Ann. Physik 15, 573. 1904. <sup>4)</sup> F. WEIGERT, Z. Physik 5, 410. 1921. <sup>5)</sup> F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. 101, 434. 1922 und unveröffentlichte Versuche.

von uns beobachteten Nachwirkungsmaximums ist also nicht erstaunlich.

Ein starkes Argument zugunsten der Vermutung, dass wir in dem Maximum bei  $530 \text{ m}\mu$  das Absorptionsmaximum des Froschsehpurpur vor uns haben, sehen wir aber noch darin, dass das Nachwirkungsmaximum des Fischsehpurpurpräparats bei etwa  $550 \text{ m}\mu$  liegt, weil nach der Fig. 1 auf S. 30 auch für die Lösungen eine ähnliche Verschiebung für den Fischsehpurpur gefunden wurde. Dass bei den Lösungen die Verschiebung etwas grösser ist ( $40 \text{ m}\mu$ ), halten wir für keinen entscheidenden Gegengrund. Zunächst sind die Medien nicht direkt vergleichbar, dann aber sind die S. 29 erwähnten wichtigen Messungen von KÖTTGEN und ABELSDORF in Spektralgebieten ausgeführt, die  $20 \text{ m}\mu$  Abstand voneinander hatten, so dass das wirkliche Lösungsmaximum an einer etwas anderen Stelle liegen kann. In der Tat ist der Unterschied des Maximums der beiden Sehpurpurarten nach anderen Autoren etwas kleiner.

Wir sind daher davon überzeugt, dass der Froschsehpurpur in festen Gelatineschichten sein Absorptionsmaximum bei etwa  $530 \text{ m}\mu$  und der Fischsehpurpur bei etwa  $550 \text{ m}\mu$  hat. Direkte Messungen sind natürlich beabsichtigt.

Eine neue Feststellung, die auch für die allgemeine Photochemie der Farbstoffe von Bedeutung ist, liegt aber in dem sicheren Nachweis vor, dass die Entstehung des zweiten Maximums eine Dunkelnachwirkung ist. Es entstand bei den Pinacyanol- und Cyaninschichten im Verlauf der verlängerten Erregung, könnte also durch eine direkte photochemische Zersetzung des Farbstoffmoleküls gedeutet werden. Bei den „überexponierten“ Sehpurpur-systemen war dies ebenfalls noch möglich, aber nicht mehr bei kurz erregten Platten, in denen sich das Nachwirkungsmaximum erst nachträglich im Dunkeln immer stärker entwickelte. Die extremsten Verhältnisse liegen in den S. 45 erwähnten Fällen vor, wo ein primäres Anpassungsmaximum überhaupt nicht auftrat und trotzdem starke Nachwirkungen beobachtet wurden.

Schon früher war diese Erscheinung mit dem latenten photographischen Bild verglichen worden, das erst nachträglich durch die Reduktion des Bromsilbers im Entwickler zu einem sichtbaren Silberbild entwickelt wurde. In den Sehpurpur-systemen ist der „Entwickler“ von Anfang an vorhanden. Niemand würde den photographischen Entwicklungsprozess als eine „photochemische“ oder „lichtempfindliche“ Reaktion bezeichnen. Ebenso sprechen wir auf

Grund unserer Erfahrungen der Sehpurpurbleichung eine „Lichtempfindlichkeit“ ab. In Wirklichkeit ist es eine durch einen Lichtkatalysator beschleunigte Dunkelreaktion.

Eine besondere Beachtung ist der merkwürdigen Tatsache zuzuwenden, dass sich die Nachwirkung, ein typisch rein chemischer Vorgang, dichroitisch entwickelt. Schon bei der Diskussion des Nebenmaximums bei den Pinacyanolschichten wurde darauf hingewiesen, dass es sich hier unzweifelhaft um einen Vorgang handelt, der früher als „induzierter Photodichroismus“ bezeichnet wurde<sup>1)</sup>. Er wurde zuerst bei der Entwicklung photographischer Schichten aufgefunden, auf denen vorher mit linear polarisiertem Licht ein latentes Bild entstanden war<sup>2)</sup>). Die Ausbildung der Nachwirkungskurve beim Sehpurpur ist ein neuer interessanter Fall von induziertem Photodichroismus.

Was in einem solchen System bei der Entstehung der induziert photodichroitischen Effekte vorgeht, wird sich erst durch genaue Untersuchung einfacherer Fälle, etwa der erwähnten photographischen, aufklären lassen. Jedenfalls nimmt die Absorption des ganzen Farbstoffmoleküls in einer Schwingungsrichtung des Lichts bevorzugt ab. Die Abnahme der Extinktion in dieser Richtung oder der „Dichroismus“ ist dann proportional der Extinktion selbst. Die gemessene dichrometrische Kurve ist daher identisch mit einer Extinktionskurve. Wir haben also in einem so klaren Falle, wie hier beim Sehpurpur, die Möglichkeit, die Extinktionskurve dichrometrisch ohne eine eigentliche photometrische Messung festzustellen. Dass wir mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit hier die Extinktionskurve des Sehpurpurs vor uns haben, wurde schon oben diskutiert. Auch das verspätete Auftreten dichrometrischer Maxima im Blau steht hiermit im Zusammenhang, denn, wie besonders die Messungen GARTENS (vgl. Fig. 33) zeigten, kommt dem Sehpurpur auch eine merkliche Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet zu<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> V. Mitteilung, S. 276.    <sup>2)</sup> II. und III. Mitteilung.    <sup>3)</sup> Wir wollen es nicht unterlassen, auf eine Anomalie hinzuweisen, die in der auf S. 41 ausführlich diskutierten Fig. 7 zum Ausdruck kommt. Bei fortgesetzter Erregung mit einem Rotfilter bildete sich ein Nebenmaximum bei  $590 \text{ m}\mu$  aus, und nicht an der gewohnten Stelle bei  $530 \text{ m}\mu$ . Ein anderer Fall trat bei der Roterregung der 5 Monate alten Platte auf, bei der sich nach Fig. 30 in der Nachwirkung ein Maximum bei  $630 \text{ m}\mu$  einstellte. Da wir sonst bei Erregung mit reinem roten Licht überhaupt keine Nachwirkung erhielten, oder nur bei sehr starker Erregung die normale,

Während aber die Form der Nachwirkungskurve beim Frosch- und Fischsehpurpur bis auf die Verschiebung nach Rot mit den beiden bekannten Absorptionskurven in Lösungen übereinstimmen, besteht ein Unterschied in bezug auf die Beständigkeit der Nachwirkung, die beim Fischsehpurpur sehr viel geringer ist. Wir sehen also, dass die neuen Untersuchungsmethoden viel feinere Unterscheidungen erlauben, als die früher nur mögliche Bestimmung der Form der Absorptions-

kurve der verschiedenen Arten von Sehpurpur. Von diesem Standpunkt aus ist in Zukunft zu prüfen, ob die Sehpurparthen der Säugetiere, Vögel und Amphibien, die nach Fig. 1 daselbe Absorptionsspektrum haben, sich in bezug auf ihre dichrometrischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die anomalen Verhältnisse, die wir bei den ersten Versuchen mit Winterfroschpräparaten erhielten, lassen sich jetzt durch die intermediäre Bildung von Sehgelb erklären. Wie aus der von GARTEN stammenden Fig. 33 hervorgeht, schneidet die Absorptionskurve des Sehgelbs die Kurve des ungebleichten Sehpurpurs vom Bley unterhalb  $500 \text{ m}\mu$ . Der Schnittpunkt ist aber nicht konstant, sondern er

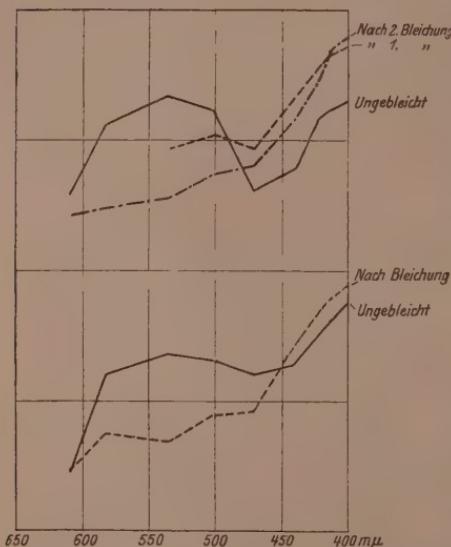


Fig. 33. Absorptionsspektren der Sehpurpurlösungen von Bley vor und nach der Bleichung nach GARTEN. Die Abnahme der Absorption im Grün und die Zunahme im Blau deuten auf die Entstehung eines gelben Farbstoffs, des Sehgelbs hin (näheres im Text).

wandert mit zunehmender Bleichung nach kurzwelligen Spektralgebieten. Dies ist ohne weiteres verständlich, da Sehgelb gleichfalls, allerdings langsamer im Licht verschwindet als Sehpurpur, so dass das System schliesslich vollkommen farblos wird. Jedenfalls tritt durch die Bildung des Sehgelbs eine Verstärkung der Absorption unterhalb  $500 \text{ m}\mu$  auf.

können wir erst dann hierfür eine Erklärung versuchen, wenn die Bedingungen für die reproduzierbare Entstehung dieser langwelligen Nebenmaxima erkannt sein werden. Rotes Licht scheint sich auch in anderen Fällen anomal zu verhalten.

Ein induziert photodichroitischer Übergang von Sehpurpur in Sehgelb müsste daher eine dichrometrische Kurve ergeben, die proportional der Extinktionsdifferenz für Sehpurpur und Sehgelb ist. Sie muss in den langwelligen Farben positiv mit dem annähernd normalen Sehpurpurmaximum und auf der kurzwelligen Seite des Schnittpunktes negativ verlaufen. Diese Kurvenform wurde nun nach Fig. 18 bis 21 in der Tat bei den Winterfroschpräparaten ohne alkalisches Nachbad gefunden. Wir sehen den Beweis, dass es sich hier tatsächlich um die Bildung von Sehgelb handelt, in der Möglichkeit wieder den normalen Verlauf der Nachwirkung zu erhalten, wenn wir das System schwach alkalisch machen. Wir stützten uns hier auf die früheren Befunde von NAKASHIMA<sup>1)</sup>. Nach den Fig. 18 bis 21 findet der Wechsel des Vorzeichens regelmässig zwischen 500 und 480 m $\mu$  statt, und wir sehen in diesem Gebiet den wirklichen Schnittpunkt der Extinktionskurve von Sehpurpur und Sehgelb<sup>2)</sup>.

Schliesslich wissen wir auch jetzt, warum die früheren Beobachter der Sehpurpurpleichung niemals eine Farbenanpassung beobachtet haben, die, wenn auch schwer feststellbar, auch im natürlichen Licht auftreten muss. Wie aus dem S. 37 angegebenen Versuch hervorgeht, ist die „Lichtempfindlichkeit“ der sehpurpurhaltigen Gelatine im feuchten Zustand ungeheuer viel grösser wie im trockenen. Das selbe gilt natürlich auch für die flüssigen Lösungen, mit denen früher ausschliesslich gearbeitet wurde. Der Umschlag der primären Farbenanpassung in die unspezifische Nachwirkung findet so schnell statt, dass eine Trennung wohl nur mit ganz neuen Beobachtungsmethoden möglich sein wird. Dass aber auch hier primäre Lichtwirkung und Nachwirkung zwei verschiedene Vorgänge sind, geht aus physiologischen Versuchen hervor, auf die im folgenden Abschnitt hingewiesen werden soll.

Ob die Abwesenheit der Farbenanpassung bei den ungenügend alkalischen Winterfroschpräparaten auch nur ein Geschwindigkeitsphänomen ist, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden,

<sup>1)</sup> Loc. cit., S. 31.      <sup>2)</sup> Es sei hier bemerkt, dass diese Befunde nicht mit den provisorischen Vorstellungen des einen von uns (W.) über die Eigenschaften des Sehpurpurs übereinstimmen, die bei der Aufstellung des „photochemischen Modells der Retina“ diskutiert wurden. Damals wurde angenommen, dass die Sehgelbbildung die Andeutung für eine „Farbenanpassung“ sei. Wir stimmen jetzt der Ansicht der früheren Beobachter zu, dass „Sehgelb“ ein wirklicher neuer Farbstoff ist.

die auch über die chemischen Vorgänge bei der Veränderung des Sehpurpur Aufschluss geben werden. Da schon KÜHNE die erstaunliche Beständigkeit des Sehpurpurs selbst starken Oxydationsmitteln gegenüber gezeigt hat, ist die Sehpurpurbleichung wohl sicher kein Oxydationsvorgang. Es findet dagegen sehr wahrscheinlich eine Hydrolyse statt, wodurch auch die Verringerung der Lichtempfindlichkeit in den trockenen Gelatineschichten verständlich wird.

Im vorstehenden haben wir auf eine Reihe von Beobachtungen hingewiesen, nach denen wir überzeugt sind, dass die Nachwirkung durch ein chemisches Verschwinden des Sehpurpurs verursacht ist. Dagegen ist es, eben wegen der allgemeinen Natur der normalen Farbenanpassungen, zunächst noch nicht sicher, ob auch bei diesen Veränderungen des Systems der Sehpurpur beteiligt ist. Denn wir haben ja schon bei der Diskussion des Photodichroismus der Farbstoffe darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, dass bei bestimmter einfärbiger Erregung die Form der dichrometrischen Spitze unabhängig von der Natur des Systems ist, das die Effekte zeigt.

Bei den Sehpurpur-Gelatineschichten sehen wir aber ein sicheres Anzeichen dafür, dass der Farbstoff auch bei den Anpassungen beteiligt ist, in der Tatsache, dass die Nachwirkungen die Farbenanpassungen ablösen. Durch das Verschwinden der geringen Mengen des Farbstoffs in der Nachwirkung verliert das System seine farbenanpassenden Eigenschaften. Es liegt hier derselbe Fall wie bei den photodichroitischen Photochloridsystemen vor, deren Anisotropie verschwindet, sowie das Silber chemisch aus der Schicht herausgelöst wird. Falls ein anderer in den Netzhäuten enthaltener Farbstoff als der Sehpurpur an den Farbenanpassungen beteiligt wäre, wäre nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Beständigkeit der Anpassungs spitze neben dem Nachwirkungsmaximum zu erwarten gewesen.

## VI. Physiologische Diskussion.

Ein wesentliches Ziel der Untersuchung der Sehpurpur-Gelatinesysteme war die Beantwortung der Frage, ob der Farbstoff auch beim Farbensehen beteiligt ist. Wir wollen unsere Vorstellungen auf Grund der bisherigen Ergebnisse hier nur kurz diskutieren, da eine ausführliche Behandlung in einer physiologischen Zeitschrift beabsichtigt ist, wo auch eingehend zu den bisherigen Farbentheorien Stellung ge-

---

<sup>1)</sup> V. Mitteilung, S. 273.

nommen werden soll. Wegen des bisherigen Standes unserer Kenntnisse verweisen wir auf die Übersicht im Abschn. II und auf die dort genannten Zusammenfassungen.

Unsere Vorstellungen beziehen sich ausschliesslich auf die peripheren Vorgänge in den eigentlichen Sehzellen, in denen das Licht eine Wirkung ausübt. Die Weiterleitung der Lichtreize zum Gehirn und die Analyse der Lichtempfindungen liegt vorläufig ausserhalb unserer Betrachtungskreise. Ausserdem haben wir zunächst nur bei den Sommerfroschpräparaten „normale“ Effekte beobachtet und wissen noch nicht, ob sich der Sehpurpur des menschlichen Auges ebenso verhält, da wir unser auf S. 60 angegebenes neues empfindliches Hilfsmittel zur Identifizierung der verschiedenen Sehpurpurarten vorläufig noch nicht anwenden konnten. Da aber bisher stets physiologische Schlussfolgerungen ihre Grundlage in der Gleichsetzung der Eigenschaften der Sehpurpurarten hatten, nehmen auch wir zunächst an, dass der Sommerfrosch-Sehpurpur mit dem menschlichen Sehpurpur in vielen Punkten übereinstimmt.

In der ersten Spalte der folgenden Tabelle sind einige Eigenchaften des Lichtsinns zusammengestellt, deren physikalisch-chemische Beschreibungen in der zweiten Spalte stehen, und die am leblosen Modell nachgewiesen wurden. Hier betrachten wir, wie schon auf S. 27 dargelegt wurde, nicht allein die im Abschn. IV beschriebenen photodichroischen Effekte an der künstlichen Netzhaut, sondern daneben auch die häufig leichter zu untersuchenden analogen Effekte an den Photochlorid- und Farbstoffsystemen. Die Berechtigung hierzu ist im Kap. I begründet.

Zu der Tabelle sind einige Bemerkungen zu machen.

Zu 1. Ein Farbenunterscheidungsvermögen oder die „Farbentüchtigkeit“ ist um so besser, je geringere Farbenunterschiede qualitativ noch erkannt werden können. Wir Menschen drücken hierbei den Unterschied von Farbtönen durch bestimmte Bezeichnungen aus. Die Physiologie hat aber in Dressurversuchen auch Mittel, um die Farbentüchtigkeit von Tieren zu prüfen. Das auf eine bestimmte Fütterungsfarbe dressierte Tier erkennt Futter nur dann, wenn es von dem betreffenden Spektrallicht beleuchtet ist. In derselben Weise kann auch die „künstliche Netzhaut“ als farbentüchtig bezeichnet werden, da sie nach Erregung mit einer bestimmten Lichtart nur auf diese bei der Messung im Dichrometer spezifisch reagiert. Nach Fig. 6 auf S. 39 ist schon jetzt ein sehr scharfes Unterscheidungsvermögen fest-

Nr.	Physiologisch-Psychologisches	Physikalisch-chemische Beschreibung	Vorkommen am Modell
1	Qualitativ verschiedene Farbempfindungen	Spezifische Effekte verschiedener Spektralgebiete; Farbanpassungen	Photochloride; Farbstoffe; Sehpurpurgelatine
2	Farbige Nachbilder; Verstimmung des Weiss nach farbiger Ermüdung	Verschiedene Weisskurven nach farbiger Vorerregung	Photochloride; Sehpurpurgelatine
3	Farbenumstimmung bei langdauernder einfarbiger Erregung	Veränderung des Empfindlichkeitsspektrums bei Dauererregung	Photochloride; Farbstoffe; Sehpurpurgelatine
4	Farblose Nachbilder nach farbiger Momentanerregung	Umschlag der spezifischen Effekte in unspezifische	Sehpurpurgelatine
5	Keine Nachbilder bei Rot	Kein Umschlag	Sehpurpurgelatine
6	Besonders ausgesprochene Farbempfindungen im Zapfenapparat	Spezifische Effekte besonders deutlich in schwach gefärbten Systemen	Farbstoffe
7	Praktisch nur farblose Erregung des Stäbchenapparates	Besonders schneller Umschlag in sehpurpurreichen Systemen	Gesetz der chemischen Massenwirkung
8	Einheitlichkeit der Empfindungen „weiss“ und „farbig“	Keine additiven Beziehungen der Weisseffekte zu den farbigen	Photochloride; Farbstoffe; Sehpurpurgelatine
9	Sonderstellung des Rot	Rotwirkung nicht in der Weisskurve enthalten	Farbstoffe; Sehpurpurgelatine
10	Komplementäre Farbpaare nur von Rot bis Gelbgrün u. von Blaugrün bis Violett	Antagonistisch wirkende Paare liegen um ein Gebiet im Grün	Photochloride; Sehpurpurgelatine
11	Gleiche Farbempfindungen von Spektrallichtern und gemischten Lichtern	Spektralfarben und gemischte Lichter geben dieselben Effekte	Sehpurpurgelatine
12	Helladaption bei Dauerbelichtung	Stark verringerte Reaktionsgeschwindigkeit trotz praktisch unveränderter Absorption	Photochloride; Farbstoffe
13	Partielle und totale Farbenblindheit	Anomale Effekte	Sehpurpurgelatine nach bestimmter Vorbehandlung
14	Dunkeladaption	Regenerieren der lichtempfindlichen Substanz	Normaler chemischer Vorgang
15	Simultankontrast	Beeinflussung benachbarter Schichtstellen	Nicht im Modell zu beobachten

gestellt worden. Der Nachweis noch feinerer Unterscheidungen bietet nur einige neue experimentelle Schwierigkeiten bei der Herstellung noch reinerer intensiver Erregungs- und Messlichter.

Zu 2. Für die farbigen Nachbilder sei an einen früheren Versuch an Photochloridsystemen erinnert<sup>1)</sup>. Zwei Felder wurden zuerst mit rotem und grünem natürlichem Licht erregt, wodurch sie für die Weiss-erregung verstimmt wurden. Es wurde dann über die beiden Felder ein weisser Streifen mit linear polarisiertem Licht entworfen, der dann bei geeigneter Beobachtung über dem rot verstimmten Feld eine grünliche, und über dem grün verstimmten eine rötliche Nuance angenommen hatte.

Zu 3. Zu den physiologischen Farbenumstimmungen bieten die Verschiebungen der Maxima der Farbenanpassungen bei den Photochloriden<sup>2)</sup> und die Entstehung der „Nebenmaxima“ bei den Farbstoff- und Sehpurpur-schichten Analogien.

Zu 4. Die Empfindung eines kurzdauernden Lichteinfalls ins Auge fällt zeitlich nicht mit der Erregung zusammen. Sie klingt langsamer an als die Erregung selbst, und wird nach ihrer Unterbrechung, wenn also das Auge schon verdunkelt ist, von einer komplizierten Folge von Lichtempfindungen mit Dunkelintervallen gefolgt. Unter diesen „phasischen Nachbildern“ ist auch nach farbiger Primärerregung ein sehr deutliches farbloses auffallend, das für rotes Licht ausbleibt. Analogien für die Nachreaktionen sehen wir in den ausführlich beschriebenen Nachwirkungen bei der künstlichen Netzhaut, die bisher genauer nur für das „farblose“ Nachwirkungsmaximum bei 530 m $\mu$  untersucht wurden. Es wurde aber mehrfach darauf hingewiesen, dass noch andere schwerer zu messende Nachwirkungen vorkommen, unter anderem das schnelle Verschwinden der negativen Effekte, das vielleicht mit den ersten farbigen Nachbildphasen in Beziehung steht, und die Schwankungen des Hauptmaximums, sowie das Auftreten eines neuen Maximums im Blau, bei längeren Beobachtungszeiten. Wir sehen in diesen Beobachtungen der Nachwirkungen einen Beweis dafür, dass die Veränderung des Sehpurpurs auch in den halbfüssigen Sehzellen ein Dunkelprozess ist, und sind auch für die bisher untersuchten flüssigen Cholatlösungen derselben Überzeugung (vgl. S. 61). Die bekannte deutliche Verzögerung der Lichtempfindung bei herabgesetzter Beleuchtung in der Dämmerung

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. 100, 554. 1922.

<sup>2)</sup> IV. Mitteilung.

hat ihr physikalisch-chemisches Analogon in den S. 45 erwähnten Beobachtungen, bei denen primär überhaupt kein Effekt, sondern nur die Nachwirkung zur Beobachtung kam.

Zu 5. Bei Roterregung der künstlichen Netzhaut traten keine Nachwirkungen auf oder sie verliefen anomal.

Zu 6 und 7. Einen sicheren Nachweis, dass in den farbentüchtigen Zapfenaussengliedern eine verdünnte Sehpurpurlösung vorliegt, können wir auch jetzt noch nicht erbringen. Hierfür müssen die Netzhäute bestimmter Tierarten (Schildkröten usw.), die nach dem anatomischen Befund nur Zapfen und keine Stäbchen enthalten, und die bis jetzt sehpurpurfrei befunden wurden, mit den neuen sehr empfindlichen Methoden untersucht werden. Nach älteren Versuchen an Cyanin zeigten aber verdünnte Farbstoffsysteme eine bessere Farbenanpassung als konzentriertere. Der Unterschied in der Farbentüchtigkeit der Zapfen und Stäbchen nach der „Duplizitätstheorie“ ist aber nach den hier beschriebenen neuen Versuchen am Sehpurpur auf Grund des Massenwirkungsgesetzes verständlich. Die farblose Nachwirkung, welche die eigentliche Farbenempfindung ablöst, setzt in den an Sehpurpur konzentrierteren Stäbchen praktisch momentan ein, während sie in dem sehr verdünnten Zapfenapparat sicher viel langsamer verläuft, und daher für die Perzeption der Farbe Zeit lässt<sup>1)</sup>.

Zu 8. Die Einheitlichkeit der Empfindung von Licht und Farbe ist ein Gebiet, das von jeher die Forscher fesselte. Auf die Tatsache, dass auch die dichrometrischen Kurven bei verschiedener farbiger Erregung etwas „Einheitliches“ sind, und nicht durch additive Wirkung der Komponenten des zusammengesetzten Lichtgemisches entstanden sind, wurde schon S. 46 ausführlich hingewiesen. Das auffallendste Beispiel hierfür ist die einheitliche Natur des „Weiss“, so dass auch diese bisher rein psychologische Frage jetzt am unbelebten Modell studiert werden kann.

Zu 9. Dass rote Farbtöne sich bei der Erregung ausgesprochen anomal verhalten, wurde besonders in Beziehung zu den Nachwirkungen mehrfach betont. Schon bei Auffindung der photodichroitischen Effekte hat das Rot eine Sonderstellung eingenommen. Auf mögliche Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinung soll in einer folgenden Arbeit auch vom energetischen Standpunkt aus eingegangen werden.

1) Eine mögliche Deutung wäre auch die Anwesenheit eines positiven Katalysators für die Dunkelnachwirkung in den Stäbchen oder eines negativen in den Zapfen.

Zu 10. Das Vorkommen von komplementären Lichterpaaren, die gemischt Weiss ergeben, wurde bei der künstlichen Netzhaut noch nicht untersucht. Der Nachweis der Farbenanpassungseffekte erster und zweiter Art bei den Photochloriden<sup>1)</sup> und die Andeutung desselben Verhaltens bei den Farbstoffen<sup>2)</sup> und beim Sehpurpur lässt aber das Vorkommen von Weissmischungen durchaus erwarten. Die Weisserregung ergibt in der künstlichen Netzhaut ein Maximum bei  $530\text{ m}\mu$ . Es ist nun auffallend, dass die komplementären Farbpaare immer auf entgegengesetzten Seiten dieses Spektralgebiets liegen. Nur langwellige Lichter oberhalb  $559\text{ m}\mu$  lassen sich mit kurzweligen unterhalb  $498\text{ m}\mu$  zu Weiss mischen. Die Fusspunkte der Erregungskurve für Weiss liegen in der Nähe dieser Grenzen und die Mitte zwischen ihnen bei  $529\text{ m}\mu$  fällt mit dem erwähnten Maximum zusammen. Die genaue Untersuchung dieser Beziehungen, die deutlich aus der Fig. 34 für die komplementären Farbpaare nach HELMHOLTZ hervorgehen, muss weiteren Messungen vorbehalten bleiben.

Zu 11. Die Erfahrungen, dass alle Mischungen von Spektrallichtern ausser für die Purpurfarben bestimmten reinen Spektralfarben äquivalent sind, wurde an der künstlichen Netzhaut durch die S. 46 erwähnten Versuche geprüft. Hier ist besonders auffallend die gleichartige Wirkung des reinen und gemischten gelben Lichts. Bis zum Vorliegen weiterer Versuche nehmen wir an, dass die künstliche Netzhaut das Farbenempfindungsvermögen eines normalen Trichromaten besitzt.

Zu 12. Die Helladaptation, die in einer Verringerung der Empfindlichkeit bei Dauerbelichtung besteht, konnte wegen des Auftretens der Nachwirkungen noch nicht an der künstlichen Netzhaut untersucht werden. Eine Reihe von Beispielen liegen aber schon bei Photochloriden und Cyaninschichten vor, deren Lichtempfindlichkeit bei Dauererregung trotz praktisch unveränderter Lichtabsorption

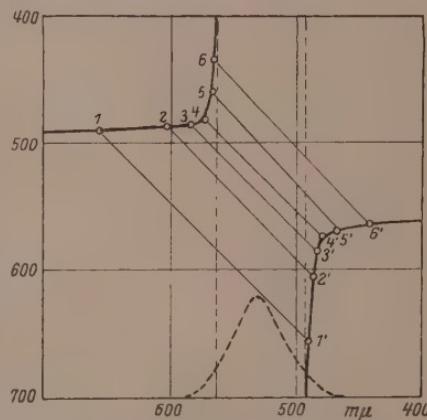


Fig. 34. Komplementäre Farbenpaare (durch schräge Linien verbunden) nach HELMHOLTZ. Die dichrometrische Weisskurve ist unten eingezeichnet. Sie liegt fast vollständig zwischen den Grenzfärbren  $559$  und  $498\text{ m}\mu$ .

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung.    <sup>2)</sup> V. Mitteilung.

stark abnimmt<sup>1)</sup>. Bei den Photochloriden sank sie bis auf  $1/_{1000}$  der Anfangswirkung. Es sind dies Größenordnungen, die sich auch aus physiologischen Beobachtungen der Helladaptation ergeben.

Zu 13. Farbenuntüchtigkeit konnten wir bei den Sehpurpur-Gelatineschichten mehrfach beobachten. Sie beruhen sehr wahrscheinlich auf geringen Störungen der normalen Zusammensetzung der lichtempfindlichen Systeme. Wir sahen an den ersten Versuchen an Winterfröschen, dass eine ganz geringe Verringerung der Alkalescenz die künstlichen Netzhäute total farbenblind mache.

Zu 14. Da die Dunkeladaptation sicher durch eine Neubildung des Sehpurpurs und der farbstoffhaltigen lichtempfindlichen Micelle<sup>2)</sup> hervorgerufen wird, also durch einen normal biochemischen Vorgang, kann sie an den bisher betrachteten Modellen nicht untersucht werden.

Zu 15. Der Simultankontrast besteht in einer Farbverstimmung in der Nachbarschaft des belichteten Feldes. Hier liegen sicher psychische Täuschungen des Gesichtssinnes vor, die durch Modellbeobachtungen nicht aufzuklären sind.

Aus den vorstehenden Diskussionen, die durch weitere Versuche wahrscheinlich in Einzelheiten zu revidieren sind, erkennen wir, dass eine grosse Anzahl von Eigenschaften des Gesichtssinnes ihr vollkommenes Analogon in Beobachtungen an der Sehpurpurgelatine und an den Photochlorid- und Farbstoffsystemen hat. Wir halten es daher für ausserordentlich wahrscheinlich, dass in den Sehzellen dieselben Prozesse vor sich gehen, die wir bei Anwendung von polarisiertem Licht dichrometrisch beobachten konnten.

Über die eigentliche Wirkung des farbigen Lichts in den Sehzellen können wir noch nichts Sichereres aussagen. Wir können nur die Vorstellungen, die sich auf Grund der zahlreichen Erfahrungen über den Photodichroismus als brauchbar erwiesen haben, auf diesen physiologischen Vorgang übertragen. Da wir davon überzeugt sind, dass die Farbenanpassungen nicht mit einer chemischen Veränderung des Systems zusammenhängen, sondern mit einer mechanischen Deformation der farbstoffhaltigen Micelle<sup>2)</sup>, müssen wir einen solchen Vorgang auch bei der Nervenreizung annehmen. Wir stellen uns dadurch für die Farbenempfindungen auf einen anderen Standpunkt als den allgemein üblichen, der als Reiz einen chemischen oder elektrischen Vorgang annimmt. Die weitere Durchführung dieser Vorstellung soll in

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. 100, 546. 1922. <sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Wir wurden von Fachgenossen in freundlicher Weise darauf hin-

späteren Arbeiten erfolgen. Die Nachwirkung besteht in einer wirklich chemischen Reaktion, bei welcher der Sehpurpur verändert wird. Dieser Reiz ist unspezifisch und wird daher als „farblos“ empfunden.

Diese Vorstellungen, die wir als eine „Anpassungstheorie des Farbensehens“ bezeichnen wollen, unterscheiden sich dadurch von allen früheren Farbentheorien, dass keine beschränkte Anzahl von Komponenten oder Sehstoffen angenommen wird, deren Mischung erst die grosse Vielheit der verschiedenen Farben erklären soll. Sie verlangt dadurch aber auch, dass die Weiterleitung eines Reizes von der Peripherie nach dem Empfindungszentrum in vielfach variabler Weise von derselben Leitungsbahn übernommen werden kann. Hierauf wurde schon bei den ersten Veröffentlichungen der neuen Vorstellungen hingewiesen<sup>1)</sup>. Dass eine spezifische Pluralität der Reizübertragung auch für andere Zweige der Physiologie in Betracht gezogen war, geht aus den wichtigen Versuchen von WEISS<sup>2)</sup> an Salamandern hervor.

Seit kurzem liegen nun einige einfache Beispiele vor, dass derartige spezifische Unterschiede desselben Vorgangs durchaus möglich sind. Die ersten Beweise, dass derselbe chemische Prozess je nach der Art der ersten Anregung in spezifisch verschiedener Weise ablaufen kann, wurden bei der Untersuchung des induzierten Photodichroismus an photographischen Schichten gewonnen, die auch früher schon von diesem Standpunkt aus diskutiert wurden<sup>3)</sup>.

Wir wurden bei den Versuchen in dankenswerter Weise unterstützt: Vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik durch eine grosse Bogenlampe; von der Zeiss-Ikon A.-G. Dresden durch drei Compurverschlüsse, einem Amateur-Kinoapparate zur Aufnahme der Präparation der künstlichen Netzhaut, sowie durch Negativfilme; von Schott u. Gen. Jena durch Glasproben und Küvetten für die CHRISTIANSEN-Filter; von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Filmfabrik Wolfen durch Überlassung von Lichtfiltergelatine.

gewiesen, dass der Begriff des „Micells“ in der Kolloidchemie schon in anderer Weise festgelegt ist. Um unsere wesentliche Grundvorstellung, dass die primären Wirkungen des Lichts innerhalb zusammengehöriger Einzelteilchen stattfindet, auszudrücken, ziehen wir den allgemeinen Ausdruck: „Intradisperse Prozesse“ vor, die in der folgenden Mitteilung definiert werden sollen.

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Z. Elektrochem. 27, 478. 1921.    <sup>2)</sup> P. WEISS, Naturw. 16, 626. 1928.    <sup>3)</sup> III. Mitteilung, S. 111.

# Die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffes und des Schwefels.

Von

**V. Kondratjew.**

(Eingegangen am 18. 1. 30.)

Die Dissoziationsarbeiten des  $O_2$ - und  $S_2$ -Moleküls werden zu 120 und 101 kcal nach optischen Methoden (Prädissoziation) bestimmt.

Neulich hat MECKE<sup>1)</sup> einen Versuch gemacht, die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffmoleküls auf Grund der photochemischen Eigenschaften des Stickstoffdioxyds ( $NO_2$ ) zu bestimmen. Nach ihm beträgt diese Grösse 128 kcal. Nun gibt aber das Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds eine andere Möglichkeit der Bestimmung der Dissoziationsarbeit von Sauerstoff, welche viel genauer zu sein scheint als die von MECKE angewandte Methode. Wie HENRI<sup>2)</sup> zeigte, weist das  $NO_2$ -Absorptionsspektrum eine Prädissoziation auf, die beim Übergang von der Bande  $\lambda = 2459 \text{ \AA}$  zu der bei  $\lambda = 2447 \text{ \AA}$  in Erscheinung tritt. Erklärt man das Prädissoziationsphänomen im Sinne des AUGER-Prozesses<sup>3)</sup>, so muss man die der Grenzwellenlänge  $\lambda = 2447 \text{ \AA}$  entsprechende Energie (116 kcal) gleich der Dissoziationsarbeit des  $NO_2$ -Moleküls setzen. Da aber diese Energie viel grösser als die Wärmetönung des Prozesses  $NO_2 = NO + O$  ist (der Prozess  $NO_2 = N + O_2$  ist aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich), so muss man annehmen, dass wenigstens eines der infolge der Dissoziation bei  $\lambda = 2447 \text{ \AA}$  entstehenden Teilchen ( $O$  oder  $NO$ ) angeregt ist. Aus energetischen Gründen fallen die sonst möglichen Anregungen des  $NO$ -Moleküls, wie auch die Anregung des  $^1S$ -Niveaus des  $O$ -Atoms weg, und es bleibt nur die Anregung des  $^1D$ -Niveaus des letzteren übrig, welches auch bei der Photodissoziation des  $O_2$ -Moleküls auftritt<sup>4)</sup>. Man darf also schreiben:

$$D_{NO_2} + A_O = 116 \text{ kcal}$$

Hier bedeutet  $D_{NO_2}$  die Dissoziationsarbeit des Zerfalls von  $NO_2$ -Molekül in normale  $NO + O$  und  $A_O$  die Anregungsenergie des  $^1D$ -Niveaus des  $O$ -Atoms. Fügt man die Gleichung

$$D_{O_2} + A_O = 162 \text{ kcal}$$

---

<sup>1)</sup> MECKE, Naturw. **17**, 996. 1929.    <sup>2)</sup> HENRI, Trans. Faraday Soc. **25**, 765. 1929.    <sup>3)</sup> BONHOEFFER und FARKAS, Z. physikal. Ch. **134**, 337. 1927. ROSEN, Z. Physik **52**, 16. 1928.    <sup>4)</sup> HERZBERG, Z. physikal. Ch. **4**, 223. 1929.

hinzu (162 kcal entspricht der Konvergenzstelle des Sauerstoffs), so erhält man unter der Beseitigung der Grösse  $A_O$ :

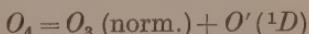
$$D_{O_2} - D_{NO_2} = 46 \text{ kcal.}$$

Da nach BODENSTEIN<sup>1)</sup>  $D_{NO_2} = \frac{1}{2} D_{O_2} + 13$  kcal ist, so erhalten wir schliesslich:

$$D_{O_2} = 118 \text{ kcal} \quad \text{und} \quad A_O = {}^1D - {}^3P = 44 \text{ kcal (1.91 Volt).}$$

Es ist von Interesse zu bemerken, dass die letzte Zahl sehr nahe dem  $\hbar\nu$ -Wert der roten Sauerstofflinie  $\lambda = 6654.8 \text{ \AA}$  (42.7 kcal) liegt, welche von KAPLAN<sup>2)</sup> im aktiven Stickstoff gleichzeitig mit der grünen Nordlichtlinie  $\lambda = 5577.35 \text{ \AA}$  beobachtet wurde, und welche schon früher<sup>3)</sup> in Zusammenhang mit dem Übergang  ${}^1D \rightarrow {}^3P$  im Sauerstoffatom gebracht wurde.

Die von mir ermittelte Zahl für die Dissoziationsarbeit des  $O_2$ -Moleküls wird noch durch folgende Überlegungen bestätigt. Extrapoliert man die Absorptionsbanden des  $O_4$ -Moleküls<sup>4)</sup> (was infolge der sehr raschen Konvergenz der Banden durchaus berechtigt ist) bis zu der Stelle, wo  $\Delta\nu = 0$  ist (Konvergenzstelle), so erhält man dadurch  $\nu_c \approx 47500 \text{ cm}^{-1}$  oder 135 kcal. Interpretiert man diese recht hohe Zahl als die Wärmetonung der Reaktion



(irgendeine andere Dissoziationsart kommt hier kaum in Frage), und setzt man dementsprechend

$$135 = D_{O_4} + A_O,$$

wo  $D_{O_4}$  die Wärmetonung des Prozesses  $O_4 = O_3 + O({}^3P)$  ist, so bekommt man (da  $D_{O_4} = \frac{1}{2} D_{O_2} + 34$  ist, wegen der geringen Wärmetonung der Reaktion  $O_4 = 2O_2$ ):

$$D_{O_2} = 122 \text{ kcal} \quad \text{und} \quad A_O = 40 \text{ kcal.}$$

Eine ähnliche Extrapolation ist auch im Falle von Ozon möglich. Die von FOWLER und STRUTT<sup>5)</sup> ausgemessenen  $O_3$ -Absorptionsbanden lassen sich zum grössten Teil in Serien einordnen. Eine von diesen

<sup>1)</sup> BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **100**, 68. 1922. <sup>2)</sup> KAPLAN, Physic. Rev. **31**, 1126. 1928. <sup>3)</sup> BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. **137**, 263. 1922.

<sup>4)</sup> WULF, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 609. 1928. <sup>5)</sup> FOWLER und STRUTT, Pr. Roy. Soc. **93**, 577. 1917.

Serien ist in der Tabelle 1 angegeben (die Zahlen in Klammern bedeuten hier die Intensitäten).

Tabelle 1.

$\lambda$	3346.0 (1)	3311.5 (5 b)	3279.8 (8 b)	3249.7 (8)	3221.5 (10)	3194.8 (6)
$\nu$	29886	30198	30490	30772	31042	31302
$\Delta\nu$	312	292	282	270	260	.

Die durch die lineare Extrapolation dieser Serie ermittelte Konvergenzstelle  $\lambda = 2730 \text{ \AA}$  liegt sehr nahe der von FOWLER und STRUTT angegebenen Bandengrenze  $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ . Aus der Grösse des dieser Grenze entsprechenden Energiewertes (106 kcal) muss man schliessen, dass die Produkte des Ozonzerfalls angeregt sind, und zwar kommen hier folgende Anregungen in Frage:

Tabelle 2.

	Dissoziationsprodukte	Anregungsenergie <sup>1)</sup>	$D_{O_2}$
(1)	$O'(^1D) + O_2(^3\Sigma)$	$\sim 43 + 0 = 43$	$\sim 194$
(2)	$O'(^1S) + O_2(^3\Sigma)$	$\sim 94 + 0 = 94$	$\sim 92$
(3)	$O(^3P) + O_2(^1\Sigma)$	$0 + 37 = 37$	206
(4)	$O(^1D) + O'_2(^1\Sigma)$	$\sim 43 + 37 = 80$	$\sim 120$

Wie aus der letzten Spalte ( $D_{O_2}$ ) dieser Tabelle zu sehen ist, sind die ersten drei Möglichkeiten höchst unwahrscheinlich, und es bleibt nur die letzte übrig<sup>2)</sup>). Somit wird folgendes Schema für den Ozonzerfall unter der Wirkung des Lichts von  $\lambda < 2700 \text{ \AA}$  gefordert:

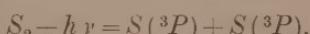
$$O_3 + h\nu = O'_2(^1\Sigma) + O'(^1D),$$

ein Schluss, der natürlich noch der experimentellen Bestätigung bedarf.

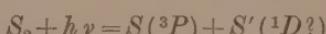
Die neue Zahl für die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs verlangt die Revision der  $D$ -Werte für Schwefel und andere Elemente der VI. Gruppe. Die Dissoziationsarbeit des  $S_2$ -Moleküls ist von ROSEN aus der Konvergenzstelle des  $S_2$ -Absorptionsspektrums<sup>3)</sup> zu  $112 \pm 5$  kcal und aus der Prädissoziation<sup>4)</sup> zu 109.5 kcal bestimmt worden. Da die der Konvergenzstelle des  $O_2$ -Spektrums entsprechende Energie die Summe  $D_{O_2} + A_O$  darstellt, so ist kaum zu bezweifeln, dass dies auch

<sup>1)</sup> Hier ist für die Differenz  $^1D - ^3P$  die Zahl  $\sim 43$  angenommen; die Differenz  $^1S - ^1D$  ist bekanntlich gleich  $\sim 51$  kcal. <sup>2)</sup> Es scheint mir von Interesse zu bemerkern, dass die mit der Zahl  $D_{O_2} = 120$  berechnete Wärmetönung des Prozesses  $O_3 = O_2 + O$  gleich — 26 kcal ist, was sehr nahe der Aktivierungswärme des Ozonzerfalls liegt (RIESENFIELD und WASSMUTH, Z. physikal. Ch. **143**, 397. 1929). <sup>3)</sup> Z. Physik **43**, 69. 1927. <sup>4)</sup> ROSEN, loc. cit.

beim Schwefel der Fall ist. Dies bedeutet nun, dass  $109 \cdot 5 = D_{S_2} + A_S$  ist, wo  $A_S$  die Anregungsenergie des  $S$ -Atoms bedeutet (wahrscheinlich ist  $A_S = {}^1D - {}^3P$ ), also  $D_{S_2} < 109$  kcal. Nun gibt aber die Prädissoziation die Möglichkeit.  $D_{S_2}$  sehr genau zu bestimmen. Von zwei nach HENRI<sup>1)</sup> und ROSEN<sup>2)</sup> bekannten Prädissoziationsgrenzen (bei  $\lambda = 2794 \cdot 2$  und  $2592 \text{ \AA}$ ) ist die zweite von ROSEN benutzt zwecks der Bestimmung der Dissoziationsarbeit des  $S_2$ -Moleküls ( $109 \cdot 5$  kcal), die erste aber blieb ungeklärt. Da die Interpretation  $109 \cdot 5 = D_{S_2}$  sicher falsch ist, so ist sehr wahrscheinlich die Prädissoziationsgrenze  $\lambda = 2794 \cdot 2 \text{ \AA}$  mit dem Dissoziationsvorgang



die andere aber ( $\lambda = 2592 \text{ \AA}$ ) mit dem Vorgang



zu verbinden. Somit erhalten wir für Schwefel:

$$D_{S_2} = 101 \cdot 5 \text{ kcal}^3)$$

und  $A_S = {}^1D? - {}^3P = 8 \text{ kcal}$  (0.345 Volt).

Die Dissoziationsarbeiten des  $Se_2$ - und  $Te_2$ -Moleküls bedürfen ebenfalls einer Revision, hier gibt es aber dafür noch keinen Anhaltspunkt.

Zum Schluss fassen wir die Ergebnisse unserer Überlegungen in der Tabelle 3 zusammen.

Tabelle 3.

Molekül	$O_2$	$S_2$	$Se_2$	$Te_2$
$D$	120	101	< 84	< 65

<sup>1)</sup> HENRI, loc. cit.    <sup>2)</sup> ROSEN, loc. cit.    <sup>3)</sup> Diese Zahl stimmt besser mit der chemisch bestimmten Dissoziationsarbeit des Schwefels  $\sim 90$  kcal überein.

Leningrad, Physikal.-Techn. Laboratorium, Physikal.-Chem. Abt.

# Eichung von Radium E-Präparaten in „Radiumäquivalenten“.

Von  
**Ernst Walling.**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 20. 1. 30.)

Es wird eine Methode zur Eichung von Radium-E-Präparaten beschrieben.

Einige im hiesigen Institut durchgeführte Arbeiten erforderten eine genaue Eichung von Radium-E-Präparaten in Radiumgleichgewichtsäquivalenten, d. h. die Bestimmung derjenigen Radiummenge, mit der das betreffende Radium-E-Präparat im radioaktiven Gleichgewicht stehen würde. Zu diesem Zwecke musste aus einem Präparat, das Radium und Radium E bestimmt im Gleichgewicht enthielt, das Radium E quantitativ abgetrennt werden, das Radium bestimmt und das abgetrennte Radium E unter reproduzierbaren Bedingungen gemessen werden.

Nun ist das Radium E nur in Uranmineralien mit dem Radium (zugleich natürlich auch mit allen anderen Gliedern der Uran-Radiumreihe) wirklich im Gleichgewicht. Aus diesem Grunde war eine hochwertige Pechblende, deren Radiumgehalt bestimmt werden konnte, das gegebene Material zur Abscheidung der Gleichgewichtsmenge Radium E. Die kurze Halbwertszeit des Radiums E würde eine solche Abscheidung jedoch sehr erschweren. Einwandfreier ist es, das Blei und mit diesem die isotope, langlebige Muttersubstanz des Radium E, das Radium D, aus der Pechblende abzuscheiden. Nach etwa 2 Monaten hat sich aus diesem das Radium E in der Gleichgewichtsmenge nachgebildet, ohne dass vom Radium D selbst ein merklicher Teil zerfallen wäre. Die Aktivität des Radium E in diesem Blei (Radium D+E)-Gemisch lässt sich direkt in einem genügend abgeschirmten Elektroskop messen, wobei weder die weichen  $\beta$ -Strahlen des Radium D, noch die  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums, das sich aus dem Radium E nachbildet, stören können.

Die nötige Radiumgehaltsbestimmung der Pechblende (Emanationsmethode) kann durch eine analytische Uranbestimmung ersetzt werden, denn das Verhältnis Radium zu Uran im Gleichgewicht ist bekannt.

Die auf diese Weise bestimmte Aktivität des Radiumgleichgewichtsäquivalents von Radium E war zu Eichzwecken noch nicht direkt verwendbar; denn sie war an einem Material gewonnen, das stark mit inaktivem Blei verdünnt und für die Messungen auf eine verhältnismässig grosse Fläche aufgestrichen war. Dagegen lagen die zu eichenden Radium-E-Präparate stets in unendlich dünner Schicht auf verhältnismässig sehr kleinen Flächen vor. Bei vergleichenden Messungen von gleichen  $\beta$ -Strahlern, die in verschiedenen Präparaten vorliegen, spielt nämlich sowohl die Geometrie der Messanordnung als auch die Reflexion der  $\beta$ -Strahlung in Abhängigkeit von der Trägersubstanz der strahlenden Präparate eine grosse Rolle. Es war darum nötig, den Umrechnungsfaktor zu bestimmen, der es gestattete, die in der einen Messanordnung gewonnenen Zahlen auf die andere umzurechnen.

### Experimentelles.

#### a) Quantitative Teilanalyse der Pechblende, Herstellung und Reinigung von Blei aus dieser.

1 bis 2 g Pechblende wurden in der oxydierenden Flamme geröstet und mit Salpetersäure, wie üblich, aufgeschlossen. Durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Kieselsäure unlöslich gemacht und von dem mit Salpetersäure und Wasser aufgenommenen Rückstand abfiltriert. Auf dem Filter befand sich fast reine Kieselsäure und Gangart, die sich durch Flussäure verflüchtigen liessen. Der äusserst geringe nichtflüchtige Rückstand enthielt, wie besondere Proben ergaben, weder Blei noch Uran. In das erhitze Filtrat von der Gangart, das nach erneutem Eindampfen und Verdünnen mit Wasser  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}\%$  freie Salpetersäure enthielt, wurde über Nacht Schwefelwasserstoff eingeleitet. Um aus dem abfiltrierten und in Salpetersäure aufgelösten Sulfidgemisch das mitgerissene Uran zu entfernen, musste die Schwefelwasserstofffällung wiederholt werden. Die zwei uranhaltigen Filtrate wurden nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak-Ammoncarbonat behandelt, um das Eisen, Aluminium und die Erdalkalien zu entfernen; auch dieser Niederschlag wurde einmal umgefällt. Nun wurde die Lösung des Uranammoniumcarbonats durch Salpetersäure zersetzt, das Kohlendioxyd ausgekocht und das Uran durch Ammoniak ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit Flussäure versetzt. Die Flussäure müsste auch die in Ammoncarbonat löslichen

seltenen Erden (vor allem Thorium) ausfällen. Ein sichtbarer Niederschlag wurde jedoch nicht erhalten. Das Filtrat diente, nachdem die Flüssäure abgeraucht worden war, zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Urans. Gewogen wurde es als  $U_3O_8$ .

In dem Niederschlag von der Schwefelwasserstofffällung war neben dem Blei noch Wismut und Kupfer vorhanden. Bei dem Versuch das Blei aus dem in Salpetersäure gelösten Sulfidgemisch direkt als Sulfat zu fällen (eine von den Blei-Wismuttrennungsmethoden), war das Bleisulfat stets mit ganz erheblichen Mengen Wismut verunreinigt. Erst die sehr bequeme und exakte Formiatmethode von BENCKERT und SMITH [am bequemsten ist die Ausführung nach STREBINGER-ZINS<sup>1)</sup>] gestattete das Wismut vom Blei und Kupfer quantitativ zu trennen. Hierbei fällt man das Wismut als basisches Formiat, während Blei- und Kupferformiat gelöst bleiben. Aus dem Filtrat, das viel Natriumformiat enthält, wurde das Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, abfiltriert, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei wie üblich als Sulfat bestimmt. Bei den endgültigen Analysen wurde zur Kontrolle das Wismut als Phosphat und das Kupfer als Sulfür bestimmt. Resultate: Zwei Versuchsanalysen ergaben 64·4 und 64·2 % Uran und 3·67 bzw. 3·84 % Blei. Bei den endgültigen Analysen wurden folgende Werte erhalten: Uran 64·6 und 64·7 %, Blei 3·73 und 3·72 %, Wismut 0·65 und 0·65 %, Kupfer 0·33 und 0·40 %. Aus dem Uran- und Bleigehalt berechnet sich das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  in unserer Pechblende zu 0·0577 und das  $\frac{Pb}{Ra}$  (der Berechnung wurde der Wert für  $\frac{Ra}{U} = 3 \cdot 33 \cdot 10^{-7}$  zugrunde gelegt) zu  $1 \cdot 73 \cdot 10^5$ . Der Fehler dieser Zahlen dürfte etwa  $\pm 1\%$  erreichen.

Zur Bestimmung der Aktivität von Radium E in der Gewichtseinheit des Pechblendebleis wurde letzteres aus etwa 10 g der untersuchten Pechblende gewonnen, und zwar wurden zwei derartige Versuchsreihen durchgeführt. Der Aufschluss erfolgte wie oben beschrieben. Die abfiltrierten Sulfide wurden mit Natriumsulfid digeriert, der unlösliche Teil abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und diese dann durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure vertrieben. Aus der Lösung der erhaltenen Chloride in heißer konzentrierter Salzsäure wurde das Bleichlorid unter Kühlung ausgefällt, nachdem die Lösung auf etwa 10 % Chlorwasserstoff gebracht worden war. Das Umfällen

<sup>1)</sup> R. STREBINGER und W. ZINS, Z. anal. Ch. 72, 417. 1927.

der abgenutzten Bleichloridkristalle erfolgte noch dreimal. Dabei wurde die für die Abscheidung von Bleichlorid günstigste Konzentration von 10% Chlorwasserstoff erreicht entweder durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur Lösung von Bleichlorid in heissem Wasser, oder wie oben durch Verdünnen der heißen Bleichloridlösung in konzentrierter Salzsäure.

Das auf diese Weise gereinigte Blei(Radium D)chlorid wurde in stark saurer Lösung aufbewahrt bis die Gleichgewichtsmenge Radium E sich nachgebildet hatte.

### b) Radioaktiver Teil.

Zum Zwecke der radioaktiven Messungen wurde das Blei(Radium D+E)gemisch nach etwa 3 bis 4 Monaten als Sulfid ausgefällt. Diese Fällungsart wurde gewählt, da hierbei sowohl das Blei (Radium D) als auch das Radium E (ein Wismutisotop) quantitativ ausfallen. Sie bot außerdem den Vorteil, dass auch das in unendlich dünner Schicht vorliegende Radium E, um die Umrechnung auf das aus der Pechblende gewonnene Blei (Radium D+E)gemisch zu ermöglichen abgelöst und mit zugesetztem inaktiven Blei zusammen als Sulfid gefällt werden kann, wobei eine gleichmässige Vermengung gesichert war. Das bei etwa 110° getrocknete Bleisulfid wurde im Achatmörser zerrieben, in variierenden Mengen von 6 bis 25 mg auf Aluminiumfolien aufgestrichen und in einem durch 0.05 mm Aluminium abgeschlossenen  $\beta$ -Elektroskop gemessen. Der Bleigehalt des mit etwas Schwefel verunreinigten Sulfids wurde bei beiden Parallelproben analytisch bestimmt.

Die  $\beta$ -Strahlung pro Gewichtseinheit eines Bleipräparats wird, wenn es in wachsenden Schichten auf Aluminiumfolien aufgetragen ist, zunächst mit der Schichtdicke zunehmen, da die Reflexion der  $\beta$ -Strahlen an dem schweren Element Blei anfangs die Absorption im Blei übersteigt. Durch Messung der Aktivität solcher Präparate mit verschiedenen Bleimengen kann man sich von der Schichtdicke unabhängig machen, indem man die Aktivität auf die Schichtdicke Null extrapoliert. Auf diese Weise erhielten wir für 1 mg Pb-Element aus unserer Pechblende die Aktivität 1.76 in willkürlichen Einheiten. Aus dem zu  $1.73 \cdot 10^5$  bestimmten Verhältnis  $\frac{Pb}{Ra}$  berechnet sich dann die Aktivität der 1 mg Radium äquivalenten Menge Radium E zu  $3.05 \cdot 10^5$  Einheiten.

Die Radium-E-Präparate, die geeicht werden sollten, waren auf Nickelkugeln von 2 mm Durchmesser oder auf Nickelblechen von 1 cm<sup>2</sup> in unendlich dünnen Schichten elektrolytisch niedergeschlagen. Zur Messung dieser Kugeln oder Bleche wurden sie aufrecht stehend mit ihren dünnen Stielen in einen Korken eingesteckt, und zwar so, dass der Mittelpunkt der Präparate sich immer im gleichen Abstand vom Fenster des Elektroskops befand. Dadurch ist es möglich, innerhalb gewisser Grenzen die Messungen an den Kugeln und Blechen untereinander zu vergleichen.

Die starke Aktivität der Präparate erfordert eine stärkere Abschirmung der  $\beta$ -Strahlen, um noch eine zuverlässige Messung zu gewährleisten. Dies wurde durch Einschalten eines 1 mm dicken Aluminiumblechs erreicht.

Je ein Radium-E-Präparat auf einer Kugel und einem Blech wurden nun in der zuletzt beschriebenen Anordnung, die wir mit II bezeichnen, gemessen. Dann wurden sie mit dem ganzen Nickelträger in Salpetersäure aufgelöst, zu der Lösung gewöhnliches Blei zugegeben, in Mengen, die grösstenordnungsmässig dem Verhältnis Blei zu Radium E in der Pechblende entsprechen, und das Blei und Radium E als Sulfide aus schwach saurer Lösung gefällt, wodurch zugleich ihre Trennung vom Nickel erzielt wurde. Dieser Sulfidniederschlag wurde nun in der gleichen Anordnung (sie sei mit I bezeichnet) wie das Bleisulfid aus der Pechblende gemessen. Ebenso wie dort wurden variierende Mengen des Niederschlags auf Aluminiumfolien aufgestrichen, die Messungen mit der gleichen Abschirmung gemacht und wie dort die Aktivität pro Gewichtseinheit auf die Schichtdicke Null extrapoliert. Da es sich in diesem Falle um reines Radium E handelte, das ohne die Muttersubstanz verhältnismässig rasch zerfällt, musste bei dem Vergleich der Aktivitäten diesem Zerfall Rechnung getragen werden. Die Neigungen der Kurven, die die Abhängigkeit der Aktivität von der Schichtdicke darstellen, wichen in den Grenzen zwischen Null und 20 mg um maximal 1·5 % von der entsprechenden Kurvenneigung der Aktivität des Pechblendebreies ab. Diese Unsicherheit in der Neigung macht die auf Null extrapolierte Aktivität der Gewichtseinheit um weniger als 0·6 % ungenau.

Da in der angegebenen Weise eine bestimmte Radium E-Menge einerseits auf dem Nickelkugelchen oder Nickelblech, andererseits abgelöst und als Sulfid mit entsprechenden Bleimengen vermengt unter denselben Bedingungen gemessen worden war, wie das aus der Pech-

blende abgeschiedene Blei(Radium D+E)gemisch, so war damit eine Eichung der Aktivitäten des Kügelchens und Blechs in Radiumäquivalenten erzielt. Die mit 1 mg Radium im Gleichgewicht stehende Menge von Radium E ergab, auf dem Nickelkügelchen niedergeschlagen, die Aktivität 2350, auf dem Nickelblech niedergeschlagen, die Aktivität 2430 Einheiten in der Anordnung II.

Die zwei Werte weichen voneinander um nur 3·3% ab, und zwar ist die Aktivität auf dem Kügelchen, wie zu erwarten war, etwas geringer.

Mit Hilfe dieser zwei Zahlen lässt sich dann jedes auf einem Nickelkügelchen oder Blech der angegebenen Dimensionen vorliegende Radium D+E- oder Radium E-Präparat eichen.

Der Fehler dieser Bestimmung dürfte etwa  $\pm 2\%$  betragen.

---

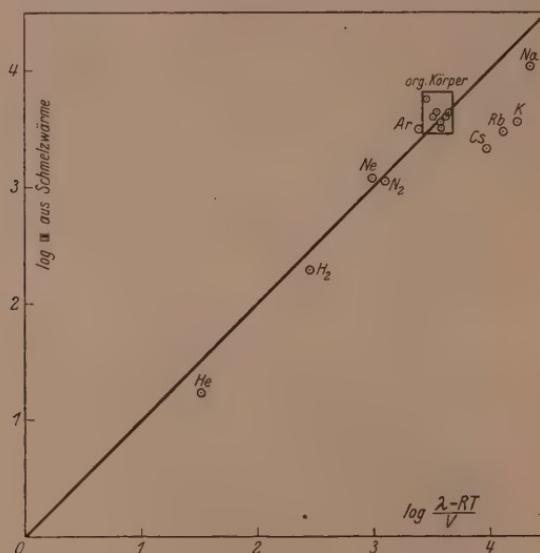
Es sei mir gestattet Fräulein Prof. L. MEITNER, auf deren Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, und Herrn Prof. O. HAHN für ihr anregendes Interesse bei der experimentellen Durchführung meinen Dank auszusprechen.

**Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon.  
(Berichtigung.)**

Von

Franz Simon, Martin Ruhemann und W. A. M. Edwards.

In der Fig. 4 unserer Arbeit (Z. physikal. Chem. (B) 6, 341. 1930) sind versehentlich einige Substanzen nicht eingezeichnet; sie ist durch die folgende zu ersetzen.



# Zur Systematik der Grundzustände der Moleküle.

Von

**Manfred Dunkel.**

(Aus dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie AG., Ludwigshafen a. Rh.)

(Eingegangen am 11. 1. 30.)

Es wird versucht, unter weitgehender Benutzung der für zweiatomige Moleküle gebräuchlichen physikalischen Vorstellungen über den Molekülbau eine allgemeine Systematik der Grundzustände zwei- und mehratomiger Moleküle zu geben. Diese Systematik wird für die erste Horizontalreihe des periodischen Systems durchgeführt.

In Abänderung von der geltenden Symbolik wird vorgeschlagen, die Quantenzahlen von Elektronen, die sich vor der Molekülbildung bereits in abgeschlossenen Schalen befinden, unverändert zu lassen und auf diese Weise überhaupt eine Änderung der Hauptquantenzahl der Elektronen zu vermeiden. Hieraus resultiert eine einfachere Abzählung, die erläutert wird.

Die Einstellung der Drehimpulse der Elektronen in mehratomigen Molekülen wird besprochen und aus ihr auf die Notwendigkeit einer „freien“ Drehbarkeit der Valenz geschlossen. Die für die Beschreibung mehratomiger Moleküle notwendige Symbolik wird im Anschluss an die bekannte entwickelt.

Die von der Quantenmechanik geforderte Erhöhung der Energie abgeschlossener Schalen infolge Resonanz wird erörtert. Es wird an Hand des Erfahrungsmaterials systematisch gezeigt, bei welchen Molekülen Schalen, die in getrennten Atomen abgeschlossen waren, bei der Molekülbildung über nicht abgeschlossene Schalen rücken. In diesem Falle wird der Grundzustand nicht mehr aus zwei normalen, sondern aus einem normalen und einem angeregten Atom gebildet. Die vorgeschlagene Symbolik erlaubt, zwischen den beiden Molekültypen zu unterscheiden.

Es wird darauf hingewiesen, dass diese Energieerhöhung durch Resonanz der Grund für die verschiedene Wertigkeit der Atome der vierten bis achten Vertikalreihe gegen Wasserstoff und Sauerstoff ist.

Die „Koordinationszahl“ wird aus dem PAULI-Prinzip begründet und die prinzipielle Gleichheit des Elektronenaufbaus von Molekülen erörtert, die mit oder ohne Symmetrisierung von Elektronen entstanden sind.

Anschliessend werden die Konstitution einiger bisher in ihrer Struktur zweifelhafter Verbindungen besprochen, das chemische Verhalten einer Reihe von Molekülen und ihrer Reaktionsprodukte mit ihrem Elektronenaufbau in Beziehung gebracht und Gründe für die Nichtexistenz einiger lange gesuchter Moleküle gegeben.

Die Schlüsse, die von F. HUND<sup>1)</sup>, R. S. MULLIKEN<sup>2)</sup> und G. HERZBERG<sup>3)</sup> aus den Spektren der zweiatomigen Moleküle auf ihren Elektronenaufbau gezogen sind, erlauben eine weitgehende Beschreibung

<sup>1)</sup> F. HUND, Z. Physik **51**, 759. 1928.      <sup>2)</sup> R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **32**, 186. 1928.      <sup>3)</sup> G. HERZBERG, Z. Physik **57**, 60. 1929. Vgl. auch besonders den Artikel HUND, Molekelbau, Ergebni. d. exakt. Naturw. 8, 147. 1929. Julius Springer.

der betreffenden Moleküle. Es soll versucht werden, hiervon ausgehend, unter Zuhilfenahme der chemischen Erfahrung eine allgemeine Systematik der Grundterme von Molekülen zu geben und die an zweiatomigen Molekülen gewonnenen Ergebnisse auch auf mehratomige zu übertragen.

Wir erwarten, dass bei Zufügung neuer abgeschlossener Schalen der chemische Charakter von Molekülen ähnlich unverändert bleibt, wie dies im periodischen System bei den Atomen der Fall ist. Nur kann bei den Molekülen die Zufügung neuer Schalen gleichzeitig mit Zufügung neuer Kerne verbunden sein, wodurch eine grössere Mannigfaltigkeit hervorgerufen wird. Wir müssen von einer Systematik verlangen, dass sie an analogen Stellen analoge Moleküle auftreten lässt und über deren chemisches Verhalten Auskunft gibt, dass sie die Nichtexistenzfähigkeit neuer Moleküle erklärt bzw. unbekannte Verbindungen aufdeckt.

Die Bezeichnung „Molekül“ wird vom Physiker und vom Chemiker mit verschiedener Bedeutung verwendet. Während in der Physik jede energetisch bedingte Gruppierung von Atomen als Molekül bezeichnet wird, und mehr die Frage des Energiegewinns bei der Anordnung eine Rolle spielt, als die Lebensdauer, spricht man in der Chemie nur da von einem Molekül, wo es sich um Zustände von relativ grosser Lebensdauer handelt, die es erlauben, die betreffende Molekülgattung aus anderen Molekülen auszusondern. Das Molekül zeigt also einen energetisch abgesättigten Charakter. Alle anderen Anordnungen werden als „Radikale“ bezeichnet.

Der Grund für die Reaktionsträgheit der Moleküle des Chemikers liegt in ihrem Aufbau aus lauter abgeschlossenen Elektronenschalen, d. h. der Gesamtdrehimpuls der Elektronen ist Null, und alle Zustände sind mit zwei Elektronen mit antiparallelem Drall besetzt. Der Grundterm solcher Moleküle ist  ${}^1\Sigma$ . Andere Grundterme treten bei chemischen Molekülen nur in Ausnahmefällen auf ( $NO$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ ). Derartige Moleküle zeichnen sich durch grosse Reaktionsfähigkeit mit anderen Molekülen aus und sind speziell zu Additionsreaktionen geneigt (Peroxyde, Ozonide, Nitroprusside).

Von einer Systematik der Moleküle müssen wir erwarten, dass der  ${}^1\Sigma$ -Grundterm der meisten Moleküle sich zwanglos ergibt und für die wenigen anderen Verbindungen ohne  ${}^1\Sigma$ -Grundzustand richtige Voraussagen über chemisches und physikalisches Verhalten (z. B. Paramagnetismus) geliefert werden.

Am sichersten ist die Feststellung der Grundterme dort, wo spektroskopische Erfahrungen vorliegen. Leider ist dies nur bei den zweiatomigen Molekülen der Fall. Im übrigen ist die Beschränkung auf die Grundterme eine etwas unfreiwillige. Für eine Systematik höherer Terme, die ihre relative Lage zu den Grundtermen und zueinander voraussagen würde, reicht das Erfahrungsmaterial noch nicht aus. Ein weiterer Ausbau der Systematik ist nur aus diesem Grunde nicht versucht worden. Die Lage höherer Terme, die Molekülzuständen entsprechen, die dem Chemiker unbekannt sind, wäre nämlich für die Chemie von grösster Bedeutung. Man könnte aus ihnen wichtige Schlüsse für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsetzungen der Grundzustände ziehen und Aussagen über das chemische Verhalten der Reaktionsprodukte machen. Die Beschäftigung mit den tiefsten Anregungszuständen der Moleküle ist für die erwähnten Fragen wichtiger als die Aufklärung der Dissoziationsenergien<sup>1)</sup>, die über die Reaktionskinetik nichts aussagen können und deren Bedeutung auf thermodynamischem Gebiete liegt.

Ebenso ist ganz abgesehen von der Systematik der Ionenverbindungen, die überall dort auftreten können, wo die Energie der weit voneinander getrennten Ionen nicht zu hoch über den Grundzuständen liegt.

### Mögliche Zustände.

Die Erkenntnis, dass sich die Bandenspektren in ähnlicher Weise in Serien ordnen lassen, wie dies bei den Linienspektren der Atome der Fall ist, führte alsbald zu der Überzeugung, dass die Elektronen in den Molekülen ebenso wie in den Atomen auf eine ganz bestimmte prinzipiell ähnliche Weise auf wenige diskrete Zustände verteilt sind, und dass die Zahl der möglichen Bahnen durch die Quantenmechanik ebenso eindeutig festlegbar ist, wie in den Atomen<sup>2)</sup>.

Aus diesen, aus mehr statistischen Gründen möglichen Zuständen hat man weiter für den Molekülbau die energetisch unwahrscheinlichen, d. h. die zu hohen Zustände auszuschliessen.

<sup>1)</sup> Zudem sind die Dissoziationsenergien aus mehreren Faktoren in komplizierter Weise zusammengesetzt. <sup>2)</sup> Allerdings besitzen diese Zustände in den Molekülen nicht die gleiche Schärfe wie in den Atomen. Ganz abgesehen von der Störung durch Vibration und Rotation rücken einzelne Zustände, namentlich bei komplizierteren Molekülen, so nahe aneinander, dass eine einwandfreie Entscheidung, welches der tiefere ist, unmöglich wird. Im Grundzustand treten solche Fälle auf bei Keto-Enolautomerien, Aci- und Pseudosäuren und dem beweglichen Wasserstoff in Pyrazolen.

Die Feststellung der möglichen Bahnen erfolgt durch adiabatische Annäherung der weit getrennten Atome bis auf den aus der Erfahrung angenähert bekannten Kernabstand, der in allen Molekülen zwischen 0·8 und 1·8 Å zu sein pflegt. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen anfänglich nicht berücksichtigt. Erst nach erfolgter Zusammenführung werden die Einzeldrehimpulse der Elektronen zu einem Gesamtdrehimpuls zusammengesetzt, und hierauf die Funktionen des Elektronendralls hinzugefügt.

Ganz vernachlässigt wird in mehratomigen Molekülen der Austausch zwischen entfernteren Elektronen, der zwar energetisch wichtig sein dürfte, bei abgeschlossenen Schalen aber keine Änderung in der Zahl der möglichen Zustände bedingen kann.

Wir berücksichtigen, unserem Ziele gemäss, die Grundzustände der Moleküle festzustellen, nur die jeweils niedrigsten Terme. Diese Betrachtungsweise, nämlich das Feststellen der möglichen Zustände durch Zusammenführen der getrennten Atome, die auch von MULLIKEN angewendet wird, hat vor der umgekehrten, dem Teilen der vereinigten Kerne, den Vorzug, dass weniger Überschneidungen der einzelnen Zustände bei Veränderung des Kernabstandes vorkommen. Das Verfahren erlaubt auch eine einfachere Abzählung der Zustände als sonst üblich.

Man darf sich bei der Anwendung des Verfahrens jedoch nicht seiner prinzipiellen Bedenklichkeit verschliessen, da kein ihm analoges Experiment bekannt ist. Es handelt sich also bei der Methode nur um ein Hilfsmittel, das aber nicht auf alle Fragen exakte Auskunft geben kann.

#### **Abgeschlossene Schalen.**

Die Quantenmechanik zeigt bekanntlich, dass abgeschlossene Elektronenschalen nur in einer Weise mit anderen Elektronen oder anderen abgeschlossenen Schalen reagieren können<sup>1)</sup>, nämlich unter stetiger Erhöhung der Energie des Systems bei fortschreitender Annäherung der Kerne.

Führt man diese Annäherung gedanklich noch weiter bis zur Vereinigung der Kerne, so zeigt der Vergleich mit dem Elektronenaufbau des Atoms von gleicher Kernladung, dass ein Teil der Elektronen adiabatisch ihre Hauptquantenzahl verändert hat und infolge

<sup>1)</sup> W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. F. LONDON, Z. Physik **46**, 455. 1928. W. HEITLER, Z. Physik **47**, 835. 1928. F. LONDON, Z. Physik **50**, 29. 1928.

der Resonanz in höhere Zustände gehoben ist. Der Knoten in der Gesamtfunktion, der auch bei grösseren Kernabständen auftritt, und hier der Grund für die Abstossung ist, bleibt also erhalten.

Es hat sich aus dieser Überlegung der Brauch herausgebildet auch in Molekülen wie  $N_2$ , in denen der klassische Radius der  $K$ -Schalen verschwindend gegen den Kernabstand ist, die innersten Elektronen mit Bezeichnungen zu versehen, als ob bei einem Paar von ihnen bereits ein Wechsel in der Hauptquantenzahl erfolgt sei. Mit Ausnahme der Hydride, des  $H_2$  und des  $He_2$  tritt jedoch bei der Molekülbildung keine derartige Änderung der Hauptquantenzahl von abgeschlossenen Zahlen ein. Da das Verhältnis des klassischen Bahnradius zum Kernabstand, das massgebend für die Stärke der Resonanz ist, sehr klein bleibt, können wir in Übereinstimmung mit LENNARD-JONES<sup>1)</sup> die geringe Änderung der Energie der inneren Elektronen eines Atoms bei der Molekülbildung dadurch zum Ausdruck bringen, dass wir ihre Hauptquantenzahl unverändert lassen. Die Gleichheit der Bahnindices in den verschiedenen Elektronenzuständen steht nicht im Widerspruch mit dem PAULI-Prinzip, da infolge der Verschiedenheit der räumlichen Koordinaten die Gesamtfunktion antisymmetrisch bleibt.

Auf die Einstellung von Elektronen mit Drehimpulsen in abgeschlossenen Schalen wird weiter unten eingegangen.

Die infolge der Resonanz auftretende Energie dürfte zwischen den einzelnen Schalen mit einer gewissen Frequenz ausgetauscht werden. Andeutungen für die durch sie bedingte geringere Ionisierungsenergie der betreffenden Elektronen finden wir in den Röntgenspektren.

Aus den geschilderten Gesichtspunkten werden wir zunächst die Bahnindices aller Schalen, die in den getrennten Atomen abgeschlossen sind, unverändert lassen und uns nur fragen, wie sich die Energie der betreffenden Zustände durch die elektrostatische Wechselwirkung und quantenmechanische Resonanz erhöht. Wir ersetzen hierdurch den MULLIKENSchen Begriff der „Promotion“.

In der Symbolik tragen wir dem Erhalt aller Quantenzahlen Rechnung durch Verwendung lateinischer Buchstaben für die betreffenden Elektronen mit Index des bezogenen Atoms<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. **25**, 668. 1929. Auf diese Veröffentlichung wurde ich erst während der Korrektur aufmerksam gemacht. Die dort ausgesprochenen Gedanken gehen zu einem grossen Teil meinen Ausführungen parallel. <sup>2)</sup> Also  $1 s_1^2$ ,  $1 s_{II}^2$ ,  $2 s_1^2$  usw.

### Nicht abgeschlossene Schalen.

Nicht abgeschlossene Schalen treten in verschiedener Weise miteinander in Wechselwirkung, wobei einzelne Lösungen ein sehr starkes Energieminimum bei einem bestimmten Kernabstand haben können.

Die Hauptquantenzahl der Elektronen auch in den nicht abgeschlossenen Schalen bleibt unverändert wegen des Nichthochrückens der inneren abgeschlossenen Schalen, d. h. zwischen ihnen und dem Atomkern haben sich keine neuen Knoten gebildet.

Im folgenden sind dementsprechend Elektronen mit der Hauptquantenzahl 2 auch im Molekül in demselben Zustand belassen. Schwierigkeiten treten nicht auf, solange wir nur Moleküle betrachten, die aus Elementen der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems sowie Wasserstoff aufgebaut sind. Hat man aber Moleküle aus Atomen, die nicht der gleichen Periode angehören, so erhebt sich die Frage, auf welches der Atome sich ihre Hauptquantenzahl beziehen soll. Am zweckmäßigsten zählt man dann von dem schwersten an der Schale beteiligten Atom aus, da seine Anwesenheit die Bahncharaktere angeregter Elektronen im wesentlichen bestimmt.

Für die in einer Schale statistisch möglichen Bahnen nehmen wir an, dass in bezug auf jedes einzelne im Molekül gebundene Atom dieselbe Mannigfaltigkeit möglich ist, wie im isolierten Atom. Nur tritt infolge Aufhebung der Entartung durch Herstellung ausgezeichneter Richtungen eine bestimmte Einstellung der Impulse ein.

Für jedes einzelne Atom gilt also auch im Molekül als Maximalzahl der möglichen Bahnen von der Hauptquantenzahl

$$n = n_r + n_\theta + |n_\phi| + 1; (n_\theta + |n_\phi| = l),$$

gleichgültig, ob sich ein Teil der Elektronen gleichzeitig im Bezug auf andere Atome im gleichen Zustand befindet oder nicht.

Ein strenger Beweis für die Annahme ist, wie es scheint, noch nicht geführt worden, doch zwingt die gesamte Erfahrung zu ihr. Am einfachsten stellt man die Zulässigkeit der Elektronenanordnung fest, indem man einen Kern nach dem anderen nebst den ihn umgebenden auch in getrennten Atomen, abgeschlossenen Schalen verschwinden lässt und feststellt, ob die zurückbleibenden Elektronen in Zustände übergehen, die nach dem PAULI-Prinzip möglich sind.

Die Zerlegung von  $l$  in  $n_\theta$  und  $n_\phi$  geschieht wegen folgender Betrachtungen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Vgl. HUND, loc. cit.

Aus mechanischen Gründen ist es unmöglich, dass ein Elektronendrehimpuls in einer anderen Richtung als der Kernverbindungsline oder allgemein einer trägeheitslosen Achse auftritt. Ein anderer Drehimpuls müsste nämlich einen Beitrag zu den spezifischen Wärmern bei tiefen Temperaturen liefern, der nicht bekannt ist.

Da aber bereits in der *p*-Schale im starken magnetischen Feld drei verschiedene Drehimpulse auftreten und wir in den zweiatomigen Molekülen nur zwei verschiedene Orientierungen in Richtung der Achse haben können, müssen wir schliessen, dass bei der Molekülbildung ein Drehimpuls durch Übergang in einen axialsymmetrischen Zustand verschwindet<sup>1)</sup>. Klassisch ist das Verschwinden des Elektronendrehimpulses zu verstehen durch Abgabe des Impulses bei der Molekülbildung an die Kerne mit resultierender Rotation des Moleküls. Das Auftreten dieses Übergangs ist von E. WIGNER und E. WITTMER<sup>2)</sup> aus der Gruppentheorie abgeleitet worden.

Hatten also die Elektronen in den getrennten Atomen keinen Drehimpuls, so haben sie auch im Molekül keinen. War ihr Drehimpuls  $\neq 0$ , so ist bei der Molekülbildung zu untersuchen, wie er sich zu einer trägeheitslosen Achse einstellen kann. Im zweiatomigen Molekül fällt diese Achse mit der Kernverbindungsline zusammen. In drei- und mehratomigen Molekülen existiert eine solche Achse aber nur bei gestrecktem Bau.

Die Einstellung zur Vorzugsrichtung wird zweckmässig vor dem Zusammenführen der Moleküle vorgenommen, indem man sich die isolierten Atome in ein starkes elektrisches Feld gebracht denkt, das in Richtung der trägeheitslosen Achse verläuft, und dem man sich ein Magnetfeld überlagert denkt [MULLIKEN<sup>3)</sup>]. Diejenigen Zustände, die keinen Drehimpuls in der Feldrichtung haben, besitzen auch im Molekül keinen, während der Drehimpuls der anderen Elektronen um die trägeheitslose Achse derselbe wie im elektrischen Feld bleibt.

Je nachdem die Drehimpulse der Bindungselektronen 0, 1, 2, . . . sind, bezeichnen wir sie gemäss dem allgemeinen Brauch mit  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , . . . in Analogie zur Terminologie im Atom, so dass in Zukunft ganz generell die Elektronen, deren Zustände auch im adiabatisch isolierten Atom abgeschlossenen Schalen entsprechen, durch die Bezeichnung  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , . . . usw. mit Index des Atoms, von denjenigen

<sup>1)</sup> Also nicht nur seine Komponente zur Kernverbindungsline 0 wird.

<sup>2)</sup> E. WIGNER und E. WITTMER, Z. Physik 51, 859. 1928.      <sup>3)</sup> Es handelt sich hier nicht um den Vorgang bei der Molekülbildung, sondern um eine Abzählungsregel.

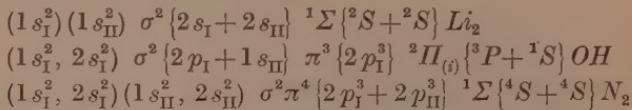
unterschieden werden, die einer Schale angehören, die sich bei Trennung auf mehrere Atome verteilt ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , . . . Elektronen). Hinter das Symbol für den Drehimpuls der Elektronen wird in Klammern der Zustand angegeben in den sie bei adiabatischer Dissoziation des Moleküls übergehen würden<sup>1)</sup>). Durch diese Bezeichnung wird der Unterschied von denjenigen Termsymbolen zum Ausdruck gebracht, die aus Trennung der vereinigten Kerne abgeleitet sind, und eine Verwechslung mit den hierbei verwendeten Bezeichnungen ( $s\sigma$ ,  $p\sigma$ ,  $p\pi$ , . . .) vermieden.

HUND hat bereits den Beweis erbracht, dass die  $\sigma$ -Zustände unter den  $\pi$ -Bahnen usw. liegen, da in den  $\sigma$ -Zuständen der Knoten durch Gebiete niedrigeren Potentials verläuft, als bei den  $\pi$ -Elektronen, wo er durch die Kerne geht.

Es scheint prinzipiell gleichgültig zu sein, ob  $\sigma$ -Zustände aus  $s$ -,  $p$ - oder  $d$ -Zuständen hergestellt werden. Ebenso ist es für die Symmetrie des Molekülzustandes gleichgültig, ob er aus z. B. zwei  $S$ -, einem  $S$ - und einem  $P_{(i)}$ - oder zwei  $P_{(i)}$ -Termen aufgebaut ist. In allen Fällen, wo eine drehimpulslose Anordnung des Gesamtsystems im elektrischen Felde möglich ist, kann das Molekül bei antisymmetrischer Gesamtfunktion einen  $^1\Sigma$ -Term haben.

### Zweiatomige Moleküle.

Zweiatomige Moleküle werden nach dem vorstehenden etwa in folgender Weise geschrieben:

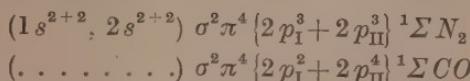


in irgendeiner später festzusetzenden Reihenfolge. Die runden Klammern innerhalb der Symbole umfassen diejenigen abgeschlossenen Schalen, die auch nach erfolgter Molekülbildung unverändert bleiben. Die geschweiften Klammern geben als Erläuterung der Zustände der Aussenelektronen an, auf welche Bahnen sie sich bei adiabatischer Auseinanderführung der Kerne verteilen würden. Analog bedeuten die Symbole hinter den betreffenden Molekülzuständen die Atomzustände, aus denen sie aufgebaut sind.

Von dieser exakten Schreibweise kann da zu einer übersichtlicheren übergegangen werden, wo das Interesse an den Dissoziations-

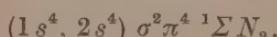
<sup>1)</sup> Brieflicher Vorschlag von Prof. HUND.

produkten zurücktritt. In solchen Fällen wird es oft genügen, einfach zu schreiben



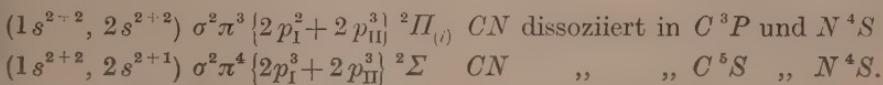
Doch darf nicht übersehen werden, dass mit der Angabe des Elektronenzustandes bei adiabatischer Auseinanderführung keinerlei Angaben über das Verhalten der Elektronen im Molekül und über die Bindungsfestigkeit gemacht werden.

In manchen Fällen wird es bequem sein, noch kürzer zu schreiben:



Die Klammer um die Elektronen in abgeschlossenen Schalen soll angeben, dass es sich um Bezeichnungen handelt, die aus der Annäherung weit getrennter Atome abgeleitet sind.

Wir erreichen durch diese Schreibweise eine Unterscheidung zwischen Molekülen, die beim Trennen ein angeregtes und ein normales Atom geben und solchen, die aus zwei normalen Atomen bestehen; z. B.:



Im Falle der Anregung ist im Molekül die Zahl der Elektronen, die eindeutig einem Atom zuzuschreiben sind, verringert. Gegen diese eindeutige Zuordnung scheinen keine prinzipiellen Bedenken zu bestehen, da wir ja in den Röntgenspektren die Möglichkeit haben, auch diese inneren Schalen experimentell zu untersuchen.

Die Aufteilung der Elektronen wird zudem übersichtlicher als in den gebräuchlichen Terminologien. Die gemeinsamen Elektronen werden unterschieden von den anderen.  $2s$ - und  $2\sigma$ -Elektronen haben verschiedene Bahnkoordinaten, wie man sich besonders leicht beim Übergang in parabolische Koordinaten, also im STARK-Effekt klar machen kann (MULLIKEN).

Im Molekül kommen im Grundzustand je Kernverbindungsline maximal  $\sigma^2$ -Elektronen vor, sie sind stets beiden Kernen gemeinsam.

Es ist ebenso möglich, dass alle  $\pi$ -Elektronen beiden Kernen gemeinsam sind ( $N_2$ ), es kommt aber auch vor, dass dies nur bei einem Teil von ihnen der Fall ist, z. B. sitzen im  $F_2$  gleichwertige

$\pi$ -Elektronen in getrennten Molekülgebieten, also vier am einen und vier am anderen Atom. Voraussetzung ist eben nur, dass bezogen auf das einzelne Atom die Beziehung:

$$n = n_r + n_\theta + |\mathbf{n}_\phi| + 1$$

eingehalten wird, die in der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems im wesentlichen dem LANGMUIR-LEWISSEN Oktett entspricht.

Zwischen diesen  $\pi$ -Schalen ist natürlich wiederum ein Elektronenaustausch zu erwarten, der auch seinerseits einen Beitrag zur Bindungsenergie liefern dürfte. Die Resonanz zwischen verschiedenen Bindungsschalen wird allgemein auch in komplizierteren Molekülen auftreten und hier bei Dissoziationserscheinungen eine wichtige Rolle spielen.

Es ergeben sich hieraus für zweiatomige Moleküle folgende Möglichkeiten für die Anordnung derjenigen Elektronen, die bei getrennten Atomen einen Drehimpuls 1 haben:

$$\begin{array}{ccc} \sigma & 2 & 2 \\ \pi & 4 & 4+4 \end{array}$$

oder geschrieben:

$$(1s^{2+2}, 2s^{2-2}) \sigma^2 [2p_I + 2p_{II}] \pi^4 [2p_I^4] \pi^4 [2p_{II}^4] {}^1\Sigma [{}^2P + {}^2P] F_2^{-1}).$$

Drehimpulse in abgeschlossenen Schalen der Einzelatome, z. B. im  $(1s^{2+2} 2s^{2-2} 2p^{6-6} 3s^{2+2}) \sigma^2 \pi^{4-4} {}^1\Sigma Cl_2$  in der  $2p$ -Schale zu orientieren, ist überflüssig, da sich die Impulse in der abgeschlossenen Schale zu 0 zusammengesetzt haben und mit diesem Impuls nach aussen wirken. Da kein Experiment bekannt ist, das die Einzeldrehimpulse in inneren abgeschlossenen Schalen nachweist, nehmen wir schon aus prinzipiellen Gründen von dem Versuch Abstand, einer Einstellung der Impulse von Elektronen abgeschlossener Atomschalen in der Symbolik Rechnung zu tragen.

### Mehratomige Moleküle.

Bei mehratomigen Molekülen haben wir nur dann eine trägeheitslose Achse, wenn in ihnen die Atome gestreckt angeordnet sind. In allen anderen Fällen ist überhaupt keine solche Achse vorhanden.

---

<sup>1)</sup> Eine Unterscheidung der Terme nach geraden und ungeraden ist für die Beschreibung der Grundzustände im Rahmen an vorliegende Arbeit nicht nötig.

Wir erwarten aber auch bei sehr komplizierten Molekülen Elektronen, die sich in den getrennten Atomen in  $p$ -Bahnen befanden. Als erstes Beispiel nehmen wir ein  $Y$ -Molekül, wie den Formaldehyd  $O=C<sup>H</sup><sub>H</sub>$ .

Hier gehören zu dem Sauerstoffatom ohne Zweifel  $\pi^4$ -Elektronen, die in ihrem Drehimpuls zur  $O=C$ -Achse orientiert sind, aber trotzdem dem gesamten Molekül keine Rotationskomponente mitteilen, so dass zwischen den Impulsen der Elektronen des  $O$  und der Rotation der  $CH_2$ -Gruppe keine Kopplung bestehen kann.

Diese Möglichkeit der Rotation entfernter Molekülteile gegeneinander ist in der Chemie empirisch seit langem bekannt und wird als „freie Drehbarkeit der Valenz“ bezeichnet. Der aus der freien Drehbarkeit einzelner Molekülteile gegeneinander resultierende Anteil der spezifischen Wärmen scheint neuerdings auch experimentell am Beispiel des Äthans nachgewiesen zu sein. Doch ist zur Klärung dieser Frage unbedingt noch weiteres experimentelles Material erforderlich<sup>1)</sup>.

Wir müssen also annehmen, dass das Feld zwischen  $C$  und  $O$  die sich überlagernden Kraftlinien der  $CH_2$ -Gruppe derart überwiegt, dass jede andere Kopplung aufgehoben ist und der Drehimpuls der  $\pi$ -Elektronen des Sauerstoffs zur  $CO$ -Verbindung, wie zu einer trägheitslosen Achse orientiert ist.

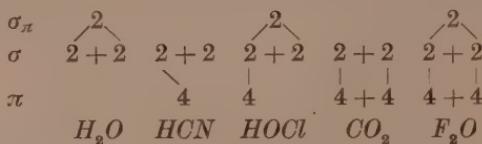
Dasselbe gilt auch für kompliziertere Moleküle wie  $CF_4$ , wo die Impulse der  $\pi$ -Elektronen eines  $F$ -Atoms sich gleichfalls nicht dem  $CF_3$ -Rest mitteilen.

Ist ein Atom an zwei Nachbaratome gebunden, so sind vier seiner  $p$ -Bahnen in  $\sigma$ -Bahnen übergegangen. Es bleiben aber noch zwei Elektronen übrig, die gleichfalls aus mechanischen Gründen keine Drehimpulse aufweisen dürfen. Wir bezeichnen sie mit  $\sigma_\pi$ -Elektronen, um sie von den Bindungselektronen zu unterscheiden. Der Index soll andeuten, dass die Elektronen zwar keinen Drehimpuls um eine trägheitslose Achse haben, dass aber die Knotenebene durch Gebiete wesentlich höheren Potentials geht als bei den  $\sigma$ -Elektronen, nämlich durch den Kern des Zentralatoms. Am Beispiel des elektri-

<sup>1)</sup> Freie Drehbarkeit ist streng natürlich nur bei vollkommener elektrischer Symmetrie der gegeneinander drehenden Gruppen vorhanden. Bei grösseren permanenten oder induzierbaren Momenten können in zweiter Näherung Vorzugslagen mit grösserer Verweilzeit oder gar feste Anordnung auftreten.

schen Feldes wäre dies Verhalten folgendermassen zu analogisieren: die einzelnen Komponenten der Drehimpulse des isolierten Atoms, die zur Herstellung der  $\sigma$ -Zustände verwendet werden, haben in bezug auf das Feld, das hier mit der Winkelhalbierenden der beiden Kernverbindungslinien zusammenfallend zu denken wäre, ganzzahlige Impulse, die sich in der Feldrichtung zu 0 ergänzen, so dass für die restlichen Zustände nur  $n_\pi = 0$  übrig bleibt. Die  $\sigma_\pi$ -Elektronen sind daher energetisch den  $\pi$ -Elektronen gleichwertig. Bei Abtrennung eines Atoms bleiben die  $\sigma_\pi$ -Elektronen beim Zentralatom und haben dann Drehimpulse um die neue trägeheitslose Achse. Danach sind nur bei denjenigen Atomen  $\pi$ -Elektronen vorhanden, die mit nur einem anderen Atom verbunden sind.

Elektronen, die sich bei getrennten Atomen in  $p$ -Zuständen befinden, können in dreiatomigen Molekülen in folgender Weise gebunden sein:



Elektronen einer gemeinsamen Sechsserschale sind mit Strichen verbunden. Welche der Anordnungen erstrebt wird, hängt von der Verteilung der gesamten positiven Ladung auf die einzelnen Kerne ab.

Pro Kernverbindungslinie können also maximal zwei Elektronendrehimpulse in getrennten Atomen verschwinden, wenn man von den  $\sigma_\pi$ -Elektronen absieht. Pro  $s+p$ -Schale können also vier Atome um ein Zentralatom angeordnet werden.

Es fragt sich weiter, was geschieht, wenn von einem Zentralatom mehr als vier Kernverbindungslinien ausgehen.

Es steht offenbar prinzipiell nichts dem entgegen, dass dann um ein Zentralatom mehr als acht Elektronen mit Drehimpulsen  $O$  zusammentreten, sofern nur in der äusseren Schale des Zentralatoms genügend Bahnen zur Verfügung stehen<sup>1)</sup>. Beispiele hierfür sind  $PF_5$ ,  $SF_6$ ,  $OsF_8$ . In diesen Molekülen, wie auch im  $CH_4$ , sind wir nicht berechtigt zu unterteilen nach Elektronen, die in getrennten Atomen in  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Bahnen gebunden sind. Es hat daher auch keinen Sinn, im Molekül zwischen ihnen zu unterscheiden mit Be-

<sup>1)</sup> Diese energetische Begrenzung liefert die „Koordinationszahl“ in der chemischen Terminologie; siehe weiter unten.

zeichnungen, die ihr Verhalten in getrennten Atomen charakterisieren sollen. Statistische Schwierigkeiten treten natürlich wegen der räumlichen Festlegung der Bahnen nicht auf.

### Molekülbildung ohne Resonanz.

Andererseits ist es aber offenbar gar nicht notwendig, dass zu jeder Kernverbindung zwei  $\sigma$ -Bahnen besetzt werden. Abgesehen von angeregten Molekülen, in denen ein  $\sigma$ -Elektron in eine höhere Bahn gehoben ist, kennen wir als einfachstes Beispiel das  $H_2^+$ , das von O. BURRAU<sup>1)</sup> berechnet ist, und eine Dissoziationswärme von 2.75 Volt zeigt, obwohl das Molekül gar nicht elektrisch neutral ist.

Auch rein COULOMBSche Wechselwirkung kann also erhebliche Minima der potentiellen Energie bei bestimmtem Kernabstand erzeugen.

Ein komplizierteres Molekül, das ohne Symmetrisierung von zwei Elektronen pro Kernverbindungsleitung gebaut ist, liegt im  $B_2H_6$  vor. In der klassischen Valenzchemie war eine solche Möglichkeit nicht vorauszusehen, darum hat gerade die Chemie des Bors ihr besondere Schwierigkeiten bereitet. Auch bei schwereren Atomen scheint gelegentlich diese Bindungsart aufzutreten ( $Al_2Cl_6$ ).

### Relative Lage der Elektronenzustände.

Wir sahen, dass  $\sigma$ -Bahnen tiefer liegen als  $\pi$ -Zustände, haben aber noch nicht die Lage bereits abgeschlossener Schalen von der gleichen Hauptquantenzahl festgestellt. Wir müssen hierbei ebenso von der Erfahrung ausgehen, wie man beim Aufbau des periodischen Systems aus dem chemischen Verhalten der Elemente der dritten Periode auf den beginnenden Aufbau vierquantiger Bahnen und die erst hierauf folgende Auffüllung der dreiquantigen Zustände geschlossen hat. Die Quantenmechanik kann nur die Gründe erklären, zu quantitativen Angaben ist sie aber noch nicht in der Lage.

Wir können voraussagen, dass bei adiabatischer Annäherung zweier Atome der ersten Horizontalreihe die Elektronen, die sich in  $2s$ -Zuständen befinden, wegen ihrer Resonanz immer höher rücken, bis sie schliesslich nicht nur über den  $2\sigma$ -, sondern auch über den  $2\pi$ -Elektronen liegen. Wir müssen aber die Erfahrung zu Hilfe nehmen, um zu ermitteln, bei welchen Kernladungen diese Überschneidung erfolgt.

<sup>1)</sup> O. BURRAU, Medd. Danske Selsk. 7, 14.

Bei zweiatomigen Molekülen lässt sie sich in der Reihe  $NO$ ,  $N_2$ ,  $CN$ ,  $C_2$ , in der beide Kerne annähernd gleiche Ladung haben, gut verfolgen.

Beim  $NO$  ist das Leuchtelektron in einem  $\pi$ -Zustand, beide  $2s$ -Schalen liegen also tiefer.  $N_2$  hat bereits ein  $2s$ -Leuchtelektron, infolge der Resonanz sind die  $2s$ -Schalen bereits über die  $\pi$ -Schale zu liegen gekommen, doch langt die Energie noch nicht zur Anregung in den, dem  $NO$  entsprechenden  $\pi$ -Term, der mindestens 8.5 Volt höher liegt.

Beim  $CN$  ist im Grundzustand die  $\pi$ -Schale aufgefüllt auf Kosten einer  $2s$ -Schale, hier liegt der  $^2\Pi_{(i)}$ -Term mit abgeschlossenen  $2s$ -Schalen 1.78 Volt über dem  $^2\Sigma$ -Term. Das  $C_2$  ist schliesslich nur in Zuständen mit aufgespaltenen  $2s$ -Schalen bekannt.

Tabelle 1.

Elektronenzustand					Molekülzustand	Anregungsenergie im Molekül			
2 $\sigma$	2 $\pi$	2 $s$				BO	$CO^+$	$CN$	$N_2^+$
2	4	2 + 1			$^2\Sigma$	0	0	0	0
2	3	2 + 2			$^2\Pi$	2.91	1.9	1.78	sehr klein
1	4	2 + 2			$^2\Sigma$	5.3	5.6	3.18	3.15
2 $\sigma$	2 $\pi$	2 $s$	2 $\pi'$	3 $\sigma$		BF	$CO$	$N_2$	$NO^+$
2	4	2 + 2			$^1\Sigma$ ange- regt	0	0	0	A + B
2	4	2 + 1	1		{ $^3\Pi$	0	5.98	8.5	
					$^1\Pi$		7.99	9.35	{ A* + B
2	3	2 + 2	1		$^3\Sigma$		7.14	8.18	11.6
1	4	2 + 2	1		$^3\Pi$		11.37	13.6	A** + B
					$^3\Sigma$		10.35	14.6	{ A* + B
2	4	2 + 1		1	{ $^1\Sigma$		10.73		
2	3	2 + 2		1	$^3\Pi$		12.30		A** + B
1	4	2 + 2		1	$^3\Sigma$		G-Zustände		
2 $\sigma$	2 $\pi$	2 $s$	2 $\pi'$	3 $\sigma$		NO	$O^+$		
2	4	2 + 2	1		$^2\Pi_{(n)}$	0	0		A + B
2	4	2 + 2		1	$^2\Sigma$	5.45			A + B**
2	3	2 + 2	2		$^2\Pi$	5.60	5.20		A** + B
2	4	2 + 1	2		$^4\Sigma$	6.45	7.8		A* + B

Noch deutlicher lässt sich dieses Zusammenrücken und Überschneiden der einzelnen Terme an den niedrigsten Zuständen von Molekülen gleicher Elektronenzahl aber ungleicher Verteilung der

positiven Ladung auf die Kerne verfolgen, z. B. in den Reihen *BO*, *CO*<sup>+</sup>, *CN*, *N*<sub>2</sub><sup>+</sup> und *BF*, *CO*, *N*<sub>2</sub>, *NO*<sup>+</sup> (Tabelle 1).

Je grösser die Differenz zwischen den Kernladungen ist, um so leichter ist die *2s*-Schale des leichteren Atoms anzuregen. Daher liegt beim *BO* der *2s*  $^2\Sigma$ -Zustand, der aus einem normalen und einem angeregten Atom besteht, am tiefsten unter den aus normalen Atomen aufgebauten höheren  $^2\Pi_{(i)}$ - und  $2\sigma$   $^2\Sigma$ -Termen. Je ähnlicher sich die Kernladungen werden, um so näher rücken die Terme zusammen, und beim *N*<sub>2</sub><sup>+</sup> schliesslich liegen der *2s*  $^2\Sigma$ - und  $^2\Pi_{(i)}$ -Term fast gleich hoch.

Auch die Reihenfolge  $2\sigma - 2\pi - 2s$  für die einzelnen Elektronen ergibt sich aus der Tabelle.

Bei den Molekülen mit 14 Elektronen wird der Grundzustand des *BF* aus einem angeregten und einem normalen Atom aufgebaut, alle anderen Grundzustände sind aus normalen Atomen gebildet. Je schwieriger die Anregung wird, um so tiefer liegt der Grundzustand unter dem niedrigsten Anregungszustand.

Die niedrigsten Anregungszustände entsprechen der Besetzung einer  $2\pi'$ -Bahn, die auch im *NO* als niedrigste Bahn bekannt ist. Die Energiedifferenz zwischen dem  $2\pi'$ - und dem  $3\sigma$ -Zustand ist bei Molekülen mit 14 Elektronen 5 bis 6 Volt, beim *NO* 5.45 Volt. Weiter ist zu erkennen, dass beim *CO* noch die Reihenfolge  $2\sigma - 2\pi - 2s$  ist, beim *N*<sub>2</sub> aber das  $2\pi$ -Niveau und das  $2s$ -Niveau ungefähr gleich hoch liegen.

Beim *NO* und *O*<sub>2</sub><sup>-</sup> liegt der *2s*-Zustand schon deutlich unter dem  $2\pi'$ -Zustand.

In der Sparte Dissoziationsprodukte bedeutet *A\** = Anregung eines *s*-Elektrons, *A\*\** = Anregung eines *p*-Elektrons.

In ähnlicher Weise lässt sich stets das Gebiet ermitteln, in dem im Atom abgeschlossene Schalen über vor der Vereinigung nicht aufgefüllte Zustände rücken.

Dieses Hochrücken der *2s*-Schale infolge Resonanz ist also der Grund für die bekannte Tatsache<sup>1)</sup>, dass der Grundzustand zahlreicher Moleküle bei adiabatischer Auseinanderführung der Kerne ein angeregtes und ein normales Atom liefern würde.

Weiter ist das Hochrücken der Grund für die Verschiedenheit der Wertigkeit der Atome der vierten bis achten Reihe des periodischen

<sup>1)</sup> W. HEITLER und G. HERZBERG, Z. Physik 53, 52. 1929.

Systems gegen Wasserstoff einerseits und gegen Sauerstoff bzw. Fluor andererseits<sup>1)</sup>). Die  $2s$ -Schale des  $O$  oder des  $F$  bedingt bei fort schreitender Annäherung an das Zentralatom eine so starke Erhöhung der Energie der äusseren  $s$ - (und  $p$ -) Zustände des betreffenden Atoms, dass ihre Energie schliesslich höher wird, als die des nächsthöheren Zustands, also im Fall des Schwefels des  $3d$ -Zustandes. Die Quantenmechanik erklärt also ohne Zusatzannahmen eine Erscheinung, die bisher ihrem Wesen nach unverständlich war. Gleichzeitig gibt die Theorie den Grund für die Instabilität der niedrigen Oxydationsstufen schwererer Atome der vierten bis achten Reihe.

Da also nach Zufügung eines Atoms zu einem zweiten, dessen Anregungsenergie stark herabgesetzt werden kann, wird man zweckmässig beim Aufbau mehratomiger Moleküle so verfahren, dass man die einzelnen Atome nach und nach zufügt, da anderenfalls die für die Molekülbildung erforderlichen Anregungen viel zu hoch zu sein scheinen.

Die Stabilität einer Molekel hängt demgemäss davon ab, wie sich der Energiegewinn durch Bildung neuer Schalen mit der Abstossung bereits vorhandener kompensiert. Der Grundterm eines Moleküls ist immer der, bei dem die Summe der Anregungsenergie und der beiden Wechselwirkungsenergien am niedrigsten ist.

Wegen der grossen Kompliziertheit der Erscheinungen ist eine quantitative Ermittlung der relativen Lagen der einzelnen Zustände zueinander und der Dissoziationsenergien noch nicht möglich. Immerhin bestätigt die Erfahrung die Voraussage, dass bei Wechselwirkung von zwei Atomen derselben Horizontalreihe stets das Atom mit der niedrigeren Kernladung angeregt wird.

$Be$  und  $B$  werden anscheinend stets angeregt,  $C$  durch mehrere Wasserstoffatome und mit Ausnahme des  $O$  im  $CO$  durch alle anderen Atome.  $N$  wird nur noch durch mehrere Stickstoff- oder Sauerstoffatome,  $O$  anscheinend gar nicht mehr angeregt<sup>2)</sup>.

In den Vertikalreihen steigt die Zahl der abgeschlossenen Schalen, dementsprechend sinkt die Dissoziationsenergie der Moleküle.

### Koordinationszahl.

Die Unmöglichkeit, um ein Zentralatom ohne Anregung der Hauptquantenzahl mehr als eine bestimmte Anzahl gleichwertiger

---

<sup>1)</sup> Also z. B.  $H_2S$ , aber  $SO_3$  und  $SF_6$ .      <sup>2)</sup> Immer bei der Bildung des Molekülgrundzustands.

Bahnen anzutragen, gibt die Koordinationszahl; sie ist also, wie die Wertigkeit, durch das PAULI-Prinzip bedingt.

Die Koordinationszahl ist demnach in der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems maximal 4 im Einklang mit der Erfahrung und steigt in den höheren Reihen auf 6, 8 und vielleicht 12. Die Geradzahligkeit wird aus Symmetriegründen bevorzugt. Eine wesentliche obere Begrenzung der Koordinationszahl wird durch Resonanzabstossung zwischen den einzelnen Substituenten bei zu grosser Häufung erfolgen.

Die Wertigkeitsbeschränkungen, die LONDON in seiner ersten Arbeit über den Molekülbau zu geben versuchte, haben also mehr Bedeutung für die Koordinationszahl als für die Anregbarkeit von Atomen bei der Molekülbildung. Der fünfwertige Stickstoff, der der quantenmechanischen Deutung besondere Schwierigkeiten zu machen schien, ist also durchaus möglich, sofern nur bei der Bildung von Molekülen mit  $N^V$  die Koordinationszahl 4 nicht überschritten wird.

Infolge der Resonanz zwischen abgeschlossenen Schalen werden eben die Verhältnisse ganz verschoben und hohe Anregungen bei weit getrennten Atomen werden in grosser Nähe minimal. Im fertigen Molekül verteilen sich dann die Elektronen auf die einzelnen Zustände der Bindungsschalen, ohne dass man diesen, wie es in konsequenter Befolgung der LONDONSchen Vorschriften möglich sein müsste, ansehen kann, ob sie aus angeregten oder nicht angeregten Elektronen aufgebaut sind<sup>1)</sup>.

### Beispiele.

#### Zweiatomige Moleküle.

Zur weiteren Erläuterung ist im folgenden eine Systematik der Moleküle und Radikale aus den Elementen der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems geordnet nach der Zahl ihrer Elektronen gegeben, ohne die Ionenverbindungen.

In Tabelle 2 sind alle möglichen zweiatomigen Moleküle und Radikale aufgetragen, die nur eine  $K$ -Schale besitzen. Die beobachteten Moleküle sind unterstrichen.

*LiH* ist als Ionenverbindung beobachtet; ob es auch als Atomverbindung auftritt, hängt von der Ionisierungsenergie ab.

<sup>1)</sup> Diese Unterscheidung wird nur durch die Zahl der bei der Molekülbildung aufgespaltenen, im isolierten Atom abgeschlossenen Schalen gegeben.

Tabelle 2. Zweiatomige Moleküle. Typ  $1s^2$ .

Z.	$2\sigma$	$2\pi$	$2s$	Zu-stand	Mol	Diss.-Produkte
4	2			$^1\Sigma$	$LiH$	$Li + H$
5	2		1	$^2\Sigma$	$BeH$	$Be' + H$
6	2	1		$^2\Pi_n$	$BeH$	$Be'' + H$
	2	0	2	$^1\Sigma$	$BH$	$B + H$
6	2	1	1	$^3\Pi$	$BH'$	$B' + H$
	2	2	0	$^3\Sigma$	$BH''$	$B'' + H$
7	2	1	2	$^2\Pi_n$	$\underline{CH}$	$C + H$
	2	2	1	$^4\Sigma$	$CH'$	$C' + H$
	2	3	0	$^2\Pi_i$	$CH''$	$C'' + H$
8	2	2	2	$^3\Sigma$	$\underline{NH}$	$N + H$
	2	3	1	$^3\Pi_i$	$NH'$	$N' + H$
	2	4	0	$^1\Sigma$	$NH''$	$N'' + H$
9	2	3	2	$^2\Pi_i$	$\underline{OH}$	$O + H$
	2	4	1	$^2\Sigma$	$OH'$	$O' + H$
10	2	4	2	$^1\Sigma$	$\underline{FH}$	$F + H$

Von  $BeH$  und  $BH$  sind bisher Spektren nicht beobachtet worden. Als niedrigste Energiestufe des  $BH$  nehmen wir den  $^3\Pi$ -Term an, da alle chemischen Erfahrungen dafür sprechen, dass die  $2s$ -Schalen des  $Be$  und des  $B$  bei Annäherung beliebiger fremder Elektronen über die  $2p$ -Zustände gehoben und aufgespalten werden. Von dem dem  $BH$  analogen  $AlH$  ist allerdings ein tiefer  $^1\Sigma$ -Term bekannt.

Beim Kohlenstoff und den folgenden Elementen kann Wasserstoff, also ein Atom ohne abgeschlossene Schalen, diese Anregung nicht mehr ausüben. Doch scheint beim  $CH$  die Differenz zwischen dem  $^2\Pi_{(n)}$ - und dem  $^4\Sigma$ -Zustand noch nicht gross zu sein.

Erst beim  $FH$  tritt wieder eine  $^1\Sigma$ -Schale und damit ein gesättigtes Molekül auf.

Im ganzen ergibt sich als Aufbauprinzip der niedrigsten Hydride folgendes Bild: zuerst werden die niedrigsten  $\sigma$ -Zustände besetzt, hierauf die  $s$ -Bahnen, die hier ja nicht wesentlich durch Resonanz gehoben werden und schliesslich die  $\pi$ -Bahnen, so dass Tabelle 2 kurz zusammengezogen, unter Ausschluss der unbekannten Hydride, lautet:

Z.	$2\sigma$	$2s$	$2\pi$	Zu- stand	Mol
7	2	2	1	$^2\Pi_n$	$CH$
8	2	2	2	$^3\Sigma$	$NH$
9	2	2	3	$^2\Pi_i$	$OH$
10	2	2	4	$^1\Sigma$	$FH$

Tabelle 3 führt alle Moleküle mit zwei  $1s$ -Schalen auf.

Hier zeigt sich bereits eine grössere Mannigfaltigkeit. Die Systematik wird erleichtert, wenn man noch eine Unterteilung nach der Zahl der  $2s$ -Schalen im Molekül vornimmt. Dann ergeben sich im wesentlichen zwei Aufbaureihen, wenn man vom  $Li_2$  absieht. Auf dieses folgt eine grosse Reihe von nicht existenzfähigen Radikalnen, von denen nur zur Erläuterung je ein charakteristischer Vertreter in die Tabelle aufgenommen wurde.

Tabelle 3. Zweiatomige Moleküle. ( $1s^{2+2}$ )

Z.	(2s <sup>0</sup> )		(2s <sup>2</sup> )			(2s <sup>2+2</sup> )		
	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$s$	$\pi$	$\sigma$	$s$	$\pi$
6	2		$Li_2 \ ^1\Sigma$					
7	2	1	$(LiBe) \ ^2\Pi$					
8	2	2	$(LiB) \ ^3\Sigma$	2	1	$(Be_2) \ ^3\Pi$		
9				2	2	$(LiC) \ ^2\Pi_{(n)}$		
10				2	2	$(LiN) \ ^3\Sigma \ (a_1)$		
11				2	2	$LiO \ ^2\Pi_{(l)} \ (a_1)$	2	$1+1$
12				2	2	$LiF, BeO \ ^1\Sigma \ (a_1)$	2	$2+1$
						2	$2+1$	3
13						2	$2+2$	3
						2	$2+1$	4
14						2	$2+2$	4
						2	$2+1$	$4+1$
15						2	$2+2$	$4+1$
						2	$2+1$	$4+2$
16						2	$2+2$	$4+2$
17						2	$2+2$	$4+3$
18						2	$2+2$	$4+4$

Es zeichnen sich dann zwei Reihen a und b ab (Spalte  $2s^{2+2}$ ). In der einen Reihe (b) sind die  $\sigma$ - und  $s$ -Schalen abgeschlossen und es findet nur ein Anbau von  $\pi$ -Elektronen statt ( $CN^*—N_2—NO—O_2—OF—F_2$ ). Beim  $N_2$  und schwereren Molekülen gehören die Grundzustände dieser Reihe an.

Bei Molekülen mit weniger als 14 Elektronen oder mit sehr ungleicher Verteilung der Ladung auf die beiden Kerne rücken aber die Vertreter der Reihe  $b$  immer höher über Reihe  $a_2$ , in der eine  $s$ -Bahn unaufgefüllt ist ( $CB-C_2-CN-BF-CF$ ) (kursiv gedruckt).

Das  $CN$  kann man ebenso gut zurückführen auf die Reihe  $a_1$ , in der nur zwei  $2s$ -Bahnen besetzt sind und die mit dem  $BeO$  endet (Spalte  $2s^2$ ). Im ganzen ist also die Systematik auch hier recht einfach. Es seien noch kurz die aus dem Elektronenaufbau resultierenden Eigenschaften der Moleküle besprochen:

$BeO$  ist im Dampfzustand beobachtet worden und wird im Gegensatz zum  $LiF$ , das nur als Ionenmolekül vorkommt, als Atommolekel betrachtet. Man kann allerdings im Zweifel sein, ob dies auch für den festen Zustand gilt, für den auch eine diamantähnliche Konfiguration möglich ist.

$C_2$  und  $BN$ , die gleichfalls zwölf Elektronen haben, sind nur spektroskopisch bekannt, da infolge ihrer Resonanz Aufspaltung einer  $2s$ -Schale aber noch nicht vollständige Auffüllung der  $2\pi$ -Schale stattfindet (vgl. S. 94).  $C_2$  und  $BN$  gehören der Reihe  $a_2$  an. Im festen Zustande treten beide Radikale zu Kristallen vom Diamant- bzw. Graphittypus zusammen.

Ein Molekül mit elf Elektronen ist  $LiO$ , das durch Anlagerung von  $H$  in das stabile  $LiOH$  übergehen kann.

Die energieärmsten Molekülzustände mit 13 Elektronen sind sämtlich aus einem angeregten und einem normalen Atom zusammengesetzt. Die  $2s$ -Zustände liegen hier noch durchweg über den  $2\pi$ -Bahnen, der Grundzustand ist daher  ${}^2\Sigma$ . Vom  $CN$  ist ein 1.78 Volt höherer  ${}^2\Pi$ -Term bekannt, der dem Radikal des Carbimids zugrunde liegt und bei der Dissoziation zwei normale Atome gibt. Beim  $BO$  liegt der entsprechende Term schon 2.91 Volt höher (vgl. Tabelle 1). Der Grundzustand gehört zur Reihe  $a$ , die niedrigste Anregungsstufe zur Reihe  $b$ , der die meisten Grundzustände noch schwererer Moleküle zuzurechnen sind.

14 Elektronen haben die stabilen Moleküle  $N_2$  und  $CO$ , deren Leuchtelektronen  $2s$ -Grundzustände haben. Es muss verwundern, nach dem oben Gesagten, dass  $CO$  aus normalen Atomen aufgebaut ist. Offenbar liegt der Grund in der Notwendigkeit bei Anregung des  $C$  eine neue  $\pi$ -Schale zu beginnen, die hoch über dem  $2s$ -Zustand liegt. Der niedrigste  ${}^3\Pi$ -Term ist 5.98 Volt höher als der Grundzustand; beim  $N_2$  scheint er sogar 8.5 Volt zu haben (Tabelle 1). Das

dritte zu erwartende Molekül, das  $BF$ , kann nur aus angeregtem  $B$  und normalem  $F$  gebildet werden. Es hat also den  $^3\Pi$ -Term als Grundterm und ist deshalb chemisch ungesättigt.

Mit 15 Elektronen ist  $NO$  bekannt. Es hat ein nicht abgesättigtes Elektron und ist dementsprechend sehr reaktionsfähig, kennzeichnend ist ferner sein Paramagnetismus. Über die gleiche Elektronenzahl verfügt das  $CF$ , doch werden in ihm drei Elektronen infolge Resonanzaufspaltung der  $2s$ -Schale des  $C$  parallelen Spin haben. Es ist daher nicht existenzfähig im Sinne des Chemikers.

Von den 16 Elektronen des Sauerstoffs befinden sich bekanntermassen zwei in einer nicht abgeschlossenen Schale und verursachen seinen Paramagnetismus und seine grosse Reaktionsfähigkeit, speziell seine Neigung zur Peroxydbildung. Es ist auch charakteristisch, dass  $O_2$  nicht der einzige Molekülzustand des Sauerstoffs ist, sondern dass daneben noch das Ozon vorkommt.

Das elektronenisomere  $NF$  besitzt nicht die Symmetrie des  $O_2$  und ist wohl daher unbeständiger, d. h. noch reaktionsfähiger auch mit sich selbst.

Mit 18 Elektronen weist das  $F_2$  wieder einen  $^1\Sigma$ -Zustand auf.

### Dreiatomige Moleküle.

Bei den dreiatomigen Molekülen sind in den Tabellen 4 und 5 die Radikale mit niedrigen Elektronenzahlen fortgelassen.

#### Typ $(1s^2)$ .

$BeH_2$  und  $BH_2$  sind ungesättigte Radikale, auch das dem  $BeH_2$  entsprechende  $CaH_2$  ist nur als Ionenverbindung bekannt.

$CH_2$  ist als  $^3\Sigma$  angenommen worden, da ein  $^1\Sigma$ -Zustand mit seiner chemischen Unbeständigkeit unvereinbar ist. Die beiden Wasserstoffatome genügen also bereits zur Aufspaltung der  $2s$ -Schale des  $C$ .

Mit dem  $H_2O$  ist eine stabile  $^1\Sigma$ -Schale erreicht. Das Aufbauprinzip ist einfach und ohne Erläuterung verständlich.

#### Typ $(1s^{2+2})$ .

Der Aufbau erfolgt wieder in zwei Reihen, c und d genannt. In Reihe d sind die  $2s$ - und die  $\sigma_{\pi}$ -Schalen zuerst besetzt und es erfolgt im wesentlichen nur ein Aufbau der  $\pi$ -Schale (Spalte  $2s^{2+2}$ ). In Reihe c werden umgekehrt zuerst die  $\pi$ -Schale besetzt, hierauf die  $2s$ -Bahnen und schliesslich die  $\sigma_{\pi}$ -Schale. Das  $FOH$ , das schwerste Molekül des

Typs, kann man sowohl der Reihe c wie der Reihe d zurechnen. Bei Molekülen mit schwerem Zentralatom gehört der Grundzustand der Reihe d, bei solchen mit leichtem Zentralatom der Reihe c an.

Tabelle 4. Dreiatomige Moleküle.

Z.	$1 s^2$				$(1 s^{2+2})$							
					$(2 s^2)$				$(2 s^{2+2})$			
	$2\sigma$	$2s$	$2\sigma_{\pi}$	Z.	$\sigma$	$s$	$\sigma_{\pi}$	$\pi$	$\sigma$	$s$	$\sigma_{\pi}$	$\pi$
6	1+1	1	1	$BeH_2$								
7	2+1	1	1	$BH_2$								
8	2+2	1	1	$CH_2$								
9	2+2	2	1	$NH_2$								
10	2+2	2	2	$OH_2$								
					12	2+2	2	2	$LiOH$	(d)		
					13	2+2	2	3	$C_2H, BNH$	(e)	2+2	2+1
					14	2+2	2	4	$HCN, HBO$	(e)	2+2	2+2
					15						2+2	2+2
					15						2+2	2+1
					16						2+2	2+2
					16						2+2	2+2
					17						2+2	2+2
					17						2+2	2+2
					18						2+2	2+2

Zwölf Elektronen besitzt das  $LiOH$  mit schwerem Zentralatom (Reihe d), 13 das  $BeOH$ , das durch eine weitere  $OH$ -Gruppe in eine stabile Konfiguration übergeht.

13 Elektronen hat weiter das  $C_2H$ , das Radikal des Acetylyns, es hat ein leichtes Zentralatom und gehört zur Reihe c.

14 Elektronen  $HCN$ . Zwei isomere Formen, die je nachdem, ob das C oder das N Zentralatom ist, zur Reihe c oder d gehören. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch die Zahl der  $2s$ -Elektronen. Wird statt  $H OH$  zugefügt, so entstehen die isomeren Cyanäsure  $HO-CN$  und Knallsäure  $CN-OH$ . Die grosse Energie, die beim Zerfall der Fulminate auftritt, zeigt, mit welchem Energiegewinn die  $2s$ -Elektronen des Kohlenstoffs in eine niedrigere Bahn übergehen.

15 Elektronen (nur Verbindungen mit leichtem Zentralatom bekannt)  $N_2H$ . Aus angeregten  $N_2$ . Zufügung eines weiteren  $H$  ergäbe ein Isomeres des „Diimids“, ein „Azimid“. Es ist also nicht möglich, ohne Anregung des Stickstoffs eine Verbindung  $N_2H_2$  zu bilden.

*HCO.* Aus angeregtem *CO* und *H*. Dank der niedrigeren Anregungsenergie des *CO* ist das durch Wasserstoffanlagerung entstehende *H<sub>2</sub>CO* beständiger als ein Azimid, zeigt aber eine ausgesprochene Tendenz zum Zerfall in *H<sub>2</sub>* und *CO*.

Da die Anregungsenergie des *N<sub>2</sub>* etwa 80 kcal über der des *CO* liegt, ist es verständlich, dass das Azimid stets, wo es entstehen sollte, in *N<sub>2</sub>* und *H<sub>2</sub>* zerfällt. Nimmt man an Stelle von Wasserstoff Substituenten mit abgeschlossenen Schalen oder vielen Elektronen, so wird infolge Resonanz die Anregungsenergie herabgesetzt und es entstehen die beständigeren Diazoniumverbindungen, z. B. das Benzoldiazoniumhydrat, dem die Benzoësäure entspräche.

Ein Vergleich dieser beiden Verbindungen mit dem *H<sub>2</sub>CO* und dem *N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>* gibt ein ungefähres Bild von der grossen Zersetzungsfähigkeit des Azimids.

16 Elektronen. Durch Anlagerung von *H* an *NO* sollte *HNO* als  $^1\Sigma$ -Zustand entstehen. Anscheinend lagert es sich aber immer in das energieärmere Nitroxyl *NOH* mit schwerem Zentralatom um, das seinerseits weiter reagiert.

17 Elektronen. *O<sub>2</sub>H* geht durch Wasserstoffanlagerung in den  $^1\Sigma$ -Zustand des Wasserstoffperoxyds über.

18 Elektronen. Das dem *FOH* entsprechende *ClOH* ist als unterchlorige Säure bekannt.

Typ  $(1s^{2+2+2})$  (Tabelle 5).

Hier sind stabile Konfigurationen mit 14, 16, 22 und 26 Elektronen zu erwarten.

14 Elektronen hat das *Li<sub>2</sub>O*, 16 das *LiCN*.

Der Aufbau der Moleküle mit 20 und mehr Elektronen erfolgt wieder in zwei Reihen (e und f). In Reihe f sind die *2s*-Schalen vollständig besetzt, während in Reihe e, der Moleküle mit leichtem Zentralatom oder Anregungszustände angehören, die  $\pi$ -Schalen vor den  $\sigma_{\pi}$ - und *2s*-Schalen aufgefüllt sind. Reihe e spaltet bei den komplizierten Molekülen noch einmal auf, je nachdem erst die  $\sigma_{\pi}$ - oder erst die *2s*-Bahnen besetzt werden.

21 Elektronen haben das *BO<sub>2</sub>*, *OCN* und *N<sub>3</sub>*. Alle gehen durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms in die beständigen entsprechenden Säuren mit zwölf Aussenelektronen über. Es ist kennzeichnend für alle Verbindungen, die durch Auffüllung einer  $\pi$ -Schale mit einem

Tabelle 5. Dreiatomige Moleküle. ( $1s^2+2+2$ )

Z.	(2 s <sup>2</sup> )			(2 s <sup>2</sup> +2)				(2 s <sup>2</sup> +2+2)			
	$\sigma$	s	$\sigma_{\pi}$	$\sigma$	s	$\sigma_{\pi}$	$\pi$	$\sigma$	s	$\sigma_{\pi}$	$\pi$
14	2+2	2	2	<i>Li<sub>2</sub>O</i>							
16	2+2	2	4	<i>LiCN</i>							
20		2+2	2+2	4+2	<i>N, CN</i>		(e)				
21		2+2	2+2	4+3	<i>BO<sub>2</sub>, CNO, N<sub>3</sub></i>	(e)					
22		2+2	2+2	0	4+4	<i>BeF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O,</i>					
						<i>FCN, FBO</i>	(e)				
23		2+2	2+2	1	4+4	<i>BF<sub>2</sub>, COF, N<sub>2</sub>F,</i>					
						<i>NO<sub>2</sub>*</i>	(e)	2+2	2+2+2	2	4+1
24		2+2	2+2	2	4+4	<i>O<sub>3</sub>*</i>	(e)	2+2	2+2+2	2	4+2
24								2+2	2+2+1	1	4+4
24								2+2	2+2+2	0	4+4
25								2+2	2+2+2	1	4+4
26								2+2	2+2+2	2	4+4

Wasserstoffelektron entstehen<sup>1)</sup>), dass sie sehr leicht in die Ionen  $H-$  Radikal dissoziierbar sind, dass also allen unaufgefüllten  $\pi$ -Schalen auch in den Molekülen eine grosse Elektronenaffinität gemeinsam ist. Beim Cyanat- und Azidradikal ist diese Tendenz so ausgesprochen, dass sie geradezu als „Pseudohalogene“ bezeichnet werden.

22 Elektronen haben  $CO_2$  und  $N_2O$ , deren grosse Ähnlichkeit in bezug auf die physikalischen Eigenschaften bekannt ist. Wir haben im  $N_2O$  eine gestreckte Struktur wie beim  $CO_2$  von der Form  $N \equiv N = O$  mit einem angeregten Stickstoffatom anzunehmen. Bezüglich der Beständigkeit verhält es sich analog wie beim  $H_2N_2$  und  $H_2CO$ . Sowohl das  $CO_2$  wie das  $N_2O$  geben bei der Dissoziation  $O$  und angeregtes  $CO$  bzw.  $N_2$ . Der Unterschied in den Anregungsenergien macht sich auch hier wieder geltend,  $N_2O$  ist geradezu ein Oxydationsmittel, während  $CO_2$  sich bis zu hohen Temperaturen als durchaus indifferent erweist.

Die grössere Beständigkeit beider Verbindungen, verglichen mit den entsprechenden  $H_2$ -Derivaten, beruht wieder auf Herabsetzung der Anregungsenergie der  $2s$ -Elektronen im  $N_2$  und  $CO$  infolge Resonanz mit den  $2s$ -Elektronen des  $O$ .

<sup>1)</sup> Also auch  $HCl$  und  $HOH$ .

Weiter gehören hierher  $FCN$  und  $BeF_2$ .  $FCN$  ist noch nicht dargestellt worden, es wäre interessant festzustellen, ob seine physikalischen Eigenschaften ähnlich denen des  $CO_2$  sind.

$BeF_2$  ist eine Ionenverbindung.

23 Elektronen hat das  $NO_2$ . So wie  $CO_2$  und  $N_2O$  Analoge zum  $CO$  und  $N_2$  sind, ist das  $NO_2$  in seinen Elektronen dem  $NO$  analog. Hierfür sprechen die Dissoziationswärmen<sup>1)</sup> und die Aktivierungs- wärmen bei der Bildung bzw. dem thermischen Zerfall.  $NO_2$  ist ferner paramagnetisch, aber in geringerem Masse als  $NO$ . Dies könnte durch eine Tautomerie der beiden Formen:  $-O-N=O$  und  $O=N\bar{O}$  verursacht sein; die eine ist ein  $^2\Pi$ -Zustand mit dreiwertigem Stickstoff und gehört zur Reihe f, die andere  $^2\Sigma$  mit fünfwertigem Stickstoff (Reihe e). Vielleicht röhrt die Farbe des  $NO_2$ -Dampfes von Übergängen zwischen beiden Zuständen her, denn  $N_2O_4$ , in dem dieser Übergang nicht mehr möglich ist, ist farblos. Welche der drei möglichen Konfigurationen dem  $N_2O_4$  zuzuschreiben ist, lässt sich nicht entscheiden. Am wahrscheinlichsten scheint mir  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ N-O-N=O \end{array}$  zu sein, in Analogie zum  $N_2O_3$   $O=N-O-N=O$ . Das  $O=N\bar{O}$  liegt dem  $N_2O_5$  und der Salpetersäure zugrunde.

Dem  $O=\bar{N}=O$  analog gebaut ist das  $BF_2$  und das  $COF$  mit leichtem Zentralatom, beide gehen mit F in die stabilen Moleküle  $BF_3$  und  $COF_2$  über<sup>2)</sup>, wobei die Beständigkeit vom  $BF_3$  zum  $COF_2$  fällt. Das analoge  $N_2F_2$  ist nicht mehr bekannt. Auch hier zeigt sich wieder die Abstufung der Anregungsenergien vom  $BF$  über  $CO$  zu  $N_2$ .

24 Elektronen haben  $NOF$  und  $O_3$ . Beim  $NOF$  erwarten wir einen  $^1\Sigma$ -Zustand, während die Additionsfähigkeit des  $O_3$  und seine Farbe für einen  $^3\Sigma$ -Zustand in Analogie zum  $O_2$  spricht.  $O_3$  müsste dann paramagnetisch sein. Messungen hierüber liegen noch nicht vor. Eine Möglichkeit wäre auch  $O=O=O$ , doch glauben wir diese wegen der hohen erforderlichen Anregung des  $O_2$  zu einem  $^3\Pi$ -Zustand ausschliessen zu können.

$CF_2$  mit gleichfalls zwölf Aussenelektronen dürfte einen  $^3\Sigma$ -Grundterm haben, der dem Vorhandensein eines unverknüpften  $\sigma$ - und eines  $\pi$ -Elektrons entspricht. Es hat daher die Tendenz mit sich selbst oder mit  $F_2$  zu reagieren.

<sup>1)</sup> MECKE, Vortrag auf der Versammlung des Gauvereins Rheinland und Baden-Pfalz, November 1929.    <sup>2)</sup>  $NO_2 + F = NO_2F$  Nitrylfluorid.

14 Aussenelektronen hat  $OF_2$ . Es ist noch nicht lange bekannt, da es sehr zersetzlich ist. Diese grosse Neigung zum Zerfall teilt es mit allen dreiatomigen Molekülen, die drei  $2s$ -Schalen enthalten. Sie ist wieder auf die Resonanz zwischen ihnen zurückzuführen.

### Andere mehratomige Moleküle.

Moleküle mit mehr als drei Atomen bieten nur in Ausnahmefällen theoretisches Interesse. Diese Fälle sind zum Teil schon oben gestreift. Hier sollen nur noch folgende besprochen werden:

Elektronen:

14	$N \equiv N$	$HC \equiv CH$	$BH_2 - BH_2$
16	$-O-O-$	$HN=NH$	$H_2C=CH_2$
18	$HO-OH$	$H_2N-NH_2$	$H_3C-CH_3$

mit den dazugehörigen Elektronenkonfigurationen

$2\sigma^2$	$2\pi^4$	$(2s^{2+2})$	$2\sigma^6$	$2\sigma_\pi^4$	$2\sigma^6$	$2\sigma_\pi^4$
$2\sigma^2$	$2\pi^2$	$(2s^{2+2})$	$2\sigma^6$	$2\sigma_\pi^2$	$(2s^{2+2})$	$2\sigma^{10}$
$2\sigma^6$	$2\sigma_\pi^4$	$(2s^{2+2})$	$2\sigma^{10}$	$(2s^{2+2})$	$2\sigma^{14}$	—

Das Acetylen ist als ein Stickstoffanalogon aufzufassen, in dem sich an Stelle der  $2s$ -Elektronen solche in  $2\sigma$ -Bahnen befinden, die die Bindung des  $H$  übernehmen. Die Anregung beider  $C$ -Atome ist notwendig, da es sonst nicht möglich wäre, um jedes  $C$ -Atom eine vollständige  $L$ -Schale zu bauen. Beim unbekannten  $BH_2 - BH_2$  kann man nur in sehr gezwungener Weise, jedem Boratom eine volle Achterschale zuteilen, man müsste nämlich annehmen, dass sämtliche  $H$ -Atome ohne Resonanz gebunden sind. Es scheint daher nicht existenzfähig zu sein.

Die oben aufgeschriebene Konfiguration des Diimid ist sicher über dem Azimid mit  $2\sigma^6$ ,  $2\pi^4$ ,  $(2s^2)$  und angeregtem  $N_2$ <sup>1)</sup>.

Äthylen hat zwei voll angeregte  $C$ -Atome, daher ist bei ihm kein Übergang in eine energetisch tiefere, aber unbeständige Form möglich, wie beim Diimid. Analogien zum  $O_2$ -Molekül sind beim Äthylen nicht zu erwarten.

Das charakteristische für den Übergang vom Äthan über Äthylen zum Acetylen ist das Verschwinden von  $\sigma$ -Bahnen wegen Abnahme der Atomzahl im Molekül und Aufbau von  $\sigma_\pi$ -Schalen, die energetisch näher bei den  $2s$ -Zuständen liegen als die  $\sigma$ -Elektronen. Die Moleküle werden also leichter anregbar und damit reaktionsfähiger. Der Energie-

1) Da die  $2s$ -Schalen über den  $2\sigma_\pi$ - bzw.  $2\pi$ -Zuständen liegen.

gewinn bei der Hydrierung der ungesättigten Verbindungen bzw. bei ihrer Polymerisation beruht danach auf der Überführung von  $\sigma_{\pi}$ -Elektronen in  $\sigma$ -Zustände. Er ist in beiden Fällen auch annähernd gleich gross.

$B_2H_6$  trägt nur in der angeführten Konfiguration um jedes Boratom eine volle  $L$ -Schale. Allerdings sind nicht alle Wasserstoffatome gleichzeitig mit zwei Elektronen verbunden<sup>1)</sup>. Für die Molekülbildung ist das aber auch nicht erforderlich, wie oben ausgeführt wurde, doch verleiht der ungewöhnliche Aufbau dem  $B_2H_6$  einen ungesättigten Charakter.

Das der Verbindung zugrunde liegende  $BH_3$ , das vom Chemiker als niedrigster Borwasserstoff erwartet wurde, hat vermutlich die Struktur:  $(1s^2), 2\sigma^4, 2\sigma_{\pi}, 2s, ^3\Sigma$  und ist daher nicht beständig. Im  $BF_3$ , das dieser Deutung zu widersprechen scheint, dienen die Elektronen des Bors zur Auffüllung der  $\pi$ -Schalen der Fluoratome, gehören also abgeschlossenen  $L$ -Schalen an, eine Besetzung des noch freien  $\sigma_{\pi}$ -Zustandes beim Bor wird daher einer viel höheren Anregung entsprechen als im Hydrid. Das grosse Additionsvermögen des Borfluorides<sup>2)</sup> zeigt aber, dass auch in ihm Auffüllung einer weiteren  $L$ -Schale durch Elektronen fremder Moleküle mit beträchtlichem Energiegewinn verbunden ist, d. h., dass seine Koordinationszahl 4 ist, nur langt eben der Energiegewinn bei Besetzung des freien  $\sigma_{\pi}$ -Zustandes nicht mehr zur Aufspaltung der  $2\pi$ -Schale des Fluors. Ähnlich wird es sich mit dem Bortrimethyl verhalten, von dem gleichfalls eine Additionsverbindung  $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$  bekannt ist, und das sich an Luft sofort selbst entzündet. Es zeigt also einen ungesättigten Charakter bei der geringsten Anregung, scheint aber selbst noch einen  $^1\Sigma$ -Term zu haben.

Die Stabilität von  $H_2O_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $C_2H_6$  ist aus dem Aufbau verständlich.  $B_2H_8$  ist ausgeschlossen, weil es mehr als acht äquivalente  $L$ -Bahnen um jedes Boratom erfordert.

---

Herrn Prof. MARK danke ich für die Diskussion der vorliegenden Arbeit.

<sup>1)</sup> 4 H-Atome sind jeweils ohne Resonanz gebunden.      <sup>2)</sup> Z. B.  $BF_3 - NH_3$ ,  
 $BF_3 \cdot O \cdot (C_2H_5)_2$ .

# Beiträge zur Deutung einfacher chemischer Reaktionen<sup>1)</sup>.

Von

R. Mecke.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 12. 29.)

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit Hilfe von spektroskopisch neu ermittelten Moleküldaten (Dissoziationsenergien von  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , Kernschwingungen, Kernabständen) werden Rückschlüsse gezogen auf den Reaktionsmechanismus einiger einfacher Gasreaktionen. Es konnten einige Zersetzungreaktionen ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $H_2CO$ , H-Abspaltungen in  $CH_4$ ) in ihrem Verlauf gedeutet und daraus auch Struktureigenschaften dieser Moleküle ermittelt werden (Bindungslockerung des zweiten  $O$  in  $CO_2$ , Bindungsverfestigung des letzten  $H$  in Wasserstoffverbindungen, Struktur des  $N_2O$  und  $NO_2$ ). Ferner werden behandelt: die Wasserbildung aus Knallgas und Zersetzung, die Kohlenoxydverbrennung und einige Stickstoff-Sauerstoffreaktionen, besonders die photochemische Zersetzung des  $NO_2$ . Letztere gestattet eine genaue Bestimmung der Dissoziationsenergie des  $O_2$ . Ferner folgt, dass  $NO_2$  nicht die Struktur der Nitrogruppe hat, sondern dreiwertigen Stickstoff enthält:  $O=N-O-$ .

Es ist bekannt, dass die Bandenspektroskopie dem Chemiker bereits manchen nützlichen Dienst erwiesen hat, sei es, dass die Untersuchung der Spektren durch Angabe von Grösse und Struktur der Moleküle zur Lösung wichtiger Fragen der Strukturchemie führte, sei es, dass das Bekanntwerden der Bindungsfestigkeiten bzw. der Dissoziationsenergien der chemischen Reaktionskinematik von Nutzen wurde. Zum ersten Fragenkomplex — spektroskopische Lösung von Strukturfragen und ihre Anwendung bei der Deutung bestimmter chemischer Reaktionen — hatte ich bereits vor 2 Jahren ein interessantes Beispiel geben können<sup>2)</sup>. Ich hatte damals gezeigt, wie das Erscheinen eines bestimmten Spektrums — des SWAN-Spektrums — darauf schliessen lässt, dass hier besonders günstige Bedingungen für die Erzeugung von Acetylen vorliegen, da das dieses Spektrum aussendende Molekül bereits die Acetylenstruktur besitzt, aber keinen Wasserstoff enthält ( $\cdots C-C \cdots$ ). Man hatte also nur dafür zu sorgen, dass das Spektrum in der Flamme oder im Lichtbogen durch Zu-

---

<sup>1)</sup> Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde vorgetragen auf der Gauverbandstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kreuznach am 23. November 1929.    <sup>2)</sup> R. MECKE, Naturw. **16**, 521. 1928.

führung von Kohlenwasserstoffen beliebiger Art intensiv erzeugt wird, dann mit reaktionsfähigem, d. h. möglichst atomarem Wasserstoff zusammentrifft und dass schliesslich durch Anwendung grosser Strömungsgeschwindigkeiten das Reaktionsprodukt — Acetylen — aus der Reaktionszone entfernt wird, um es vor der Wiederzersetzung zu retten. Derartige Flammenreaktionen lassen sich seit BERTHOLOT in der Tat leicht ausführen. Hier an dieser Stelle will ich jedoch auf den zweiten Fragenkomplex eingehen und zeigen, wie man mit Hilfe der optisch-spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien einiger weniger Moleküle ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) weitere Schlüsse ziehen kann auf die Stabilität mehratomiger Moleküle und auf den Verlauf einiger einfacher Gasreaktionen.

### I. Dissoziationsenergien einfacher Moleküle.

Dissoziationsenergien zweiatomiger Moleküle, d. h. also die Energien, die notwendig sind, um Moleküle in neutrale, unangeregte Atome zu zerlegen, kann man bekanntlich spektroskopisch seit FRANCK nach der Methode der Bandenkonvergenz bestimmen: Man legt diejenige Stelle im Spektrum fest, zu der die Banden eines Bandensystems hinkonvergieren, und an die sich dann bei Beobachtungen in Absorption ein kontinuierliches Spektrum anschliesst, das den bereits stattgefundenen Zerfall des Moleküls in Atome anzeigt<sup>1)</sup>. Die Konvergenzstelle ergibt in Energieeinheiten umgerechnet direkt die Zerfallsenergie des Moleküls<sup>2)</sup>.

Unter Umständen kann dieses Verfahren zu recht guten Werten führen, die die thermochemisch bestimmten an Genauigkeit übertreffen dürften, so z. B. ist die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs auf diese Weise sehr genau zu 101 kcal bestimmt worden. Andererseits bieten sich dieser Methode auch wieder einige Schwierigkeiten, die auf zwei Ursachen zurückzuführen sind. Einmal ist es nicht immer möglich, die Konvergenzstelle mit genügender Genauigkeit festzulegen, weil dazu eine zu grosse Extrapolation der Bandenserie erforderlich wird, ferner muss aber auch jedesmal genau untersucht

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung der bisher ermittelten Werte findet man z. B. in GEIGER-SCHEEL (Handb. d. Physik **21**, 557, 1929), ferner R. MECKE, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie (Borntraeger, Berlin 1929). Die Werte für  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  sind auf Grund der neueren Untersuchungen entsprechend abzuändern.

<sup>2)</sup> Es sind  $8100 \text{ cm}^{-1}$  Frequenzeinheiten (reziproke Wellenlängen) = 1 Volt = 23 kcal/Mol.

werden, wie das betreffende Molekül zerfällt, d. h. man muss feststellen, ob beim Zerfall normale oder etwa angeregte Atome entstehen, in denen die Elektronen eine Umlagerung erfahren haben. Da wir gewohnt sind, die Dissoziationsenergien immer auf den Zerfall in normale Atome zu beziehen, so ist diese Umlagerungsenergie, die leider nicht immer bekannt ist, von der aus der Konvergenzstelle bestimmten „Zerfallsenergie“ in Abzug zu bringen. Diese beiden Gründe haben es denn auch mit sich gebracht, dass drei wichtige Werte von Dissoziationsenergien, die auch im folgenden weitgehend Verwendung finden werden, in letzter Zeit ganz erheblich herabgesetzt wurden: Der Wert für Stickstoff, welcher früher zu 268 kcal (11·6 Volt) angesetzt worden war, jetzt aber zu etwa 210 kcal (9·1 Volt) angenommen werden muss, ferner der für Sauerstoff, den man mit 162 kcal (7·05 Volt) als sehr genau betrachtete, den man aber erheblich erniedrigen muss, da nach HERZBERG<sup>1)</sup>, BIRGE<sup>2)</sup> u. a. ein angeregtes <sup>1</sup>D-Sauerstoffatom bei dem Zerfall entsteht, aus dem dieser Wert bestimmt wurde. Die Verfasser setzen ihn zu rund 140 kcal (6·0 Volt) an, auf Grund einer später noch zu erwähnenden photochemischen Reaktion des Stickstoffdioxyds habe ich ihn aber genauer zu 128 kcal (5·6 Volt) bestimmt<sup>3)</sup>.

Gewisse Schwierigkeiten, auf die im folgenden zum Teil auch eingegangen wird, ergeben sich dann noch bei der Bestimmung der Dissoziationsenergie der Kohlensäure. Diese ist bisher aus der Verbrennungswärme unter Zuhilfenahme der Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs und der experimentell<sup>4)</sup> zu 140 kcal bestimmten Sublimationswärme des Kohlenstoffs zu 360 kcal berechnet worden, wobei die Annahme gemacht wurde, dass die Sublimation des festen Kohlenstoffs C-Atome liefert. Im wesentlichen mag diese Berechnung, die auch ungefähr im Einklang steht mit dem optisch ermittelten Wert für CO, stimmen, sobald wir — wie es üblich ist — die Dissoziationsenergien auf die Zerlegung in normale Atome beziehen. Wir können heute aber noch nicht feststellen, ob die Zerlegung der Kohlensäure primär tatsächlich normale Atome liefert. Man ist geneigt, den Grundzustand des Kohlenstoffatoms (<sup>3</sup>P) mit LONDON<sup>5)</sup> als zweiwertig anzusehen und für das vierwertige Atom den angeregten <sup>5</sup>S-Term anzunehmen. Es wäre also durchaus denkbar, bei den meisten Kohlenstoffverbindungen als Dissoziationsprodukt dieses <sup>5</sup>S-Atom an-

---

<sup>1)</sup> G. HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) 4, 223. 1929.    <sup>2)</sup> R. T. BIRGE, Trans. Faraday Soc. 25, 707. 1929.    <sup>3)</sup> R. MECKE, Naturw. 17, 996. 1929.    <sup>4)</sup> H. KOHN und M. GUCKEL, Naturw. 12, 139. 1924.    <sup>5)</sup> F. LONDON, Z. Physik 46, 455. 1928.

zunehmen und die Trennungsarbeiten dann naturgemäß auch hierauf zu beziehen. Die Anregungsenergie, die zu obigem Wert von 360 kcal dann hinzuzuziehen wäre, dürfte ungefähr 60 bis 100 kcal betragen. Solange aber diese prinzipielle Frage, die noch manchen Wert abändern dürfte, nicht entschieden ist, sollen im folgenden gegebenenfalls beide Möglichkeiten berücksichtigt und die Rechnungen mit 360 kcal für den Zerfall in normales  $C$  und mit (maximal) 460 kcal für den in angeregtes  $^5S-C$  durchgeführt werden.

Da nun von den vier hauptsächlich interessierenden Dissoziationsenergien ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) somit drei wesentlich abgeändert worden sind, ist es einleuchtend, dass der ganze hiermit zusammenhängende Fragenkomplex erneut behandelt werden muss. Dies soll im folgenden geschehen.

Tabelle 1. Abspaltungsenergien.

$D_X$	Sauerstoffabspaltung	H-Abspaltung
$H_2$ <b>101</b> kcal	$HO$ <b>111</b> kcal	$CH_4$ <b>90</b> 115 kcal
$N_2$ <b>210</b> "	$NO$ 150 "	$NH_3$ 90 kcal
$O_2$ <b>128</b> "	$CO$ 230 "	$OH_2$ <b>111</b> "
$N_2O$ <b>46</b> kcal	$NO_2$ <b>77</b> "	
$CO_2$ <b>131</b> "		

In Tabelle 1 sind zunächst einige uns besonders interessierende Dissoziationsenergien bzw. Abspaltungsarbeiten zusammengestellt. Sie wurden grösstenteils spektroskopisch bestimmt oder mit Hilfe bekannter Wärmetönungen aus spektroskopischen Werten ermittelt. Diese letzte Berechnung ist leicht auszuführen, wenn außer der Wärmetonung  $Q_0$  irgendeiner chemischen Reaktion auch noch die Dissoziationsenergien der anderen Reaktionspartner bekannt sind. Schreibt man nämlich die Reaktionsgleichung in der üblichen molekularen Form, so ist die Wärmetonung dieser Reaktion —  $Q_0$  (für  $T = 0$ ) — gegeben durch die Summe der Dissoziationsenergien der Moleküle auf der rechten Seite der Gleichung, vermindert um die Summe der Dissoziationsenergien auf der linken Seite<sup>2)</sup>, d. h. es ist

$$Q_0 = \sum D(\text{rechts}) - \sum D(\text{links}). \quad (1)$$

Auf diese Weise erhält man z. B. für die Dissoziationsenergie des Wassers, also für die Zerlegung in  $H + H + O$  aus den optisch ermittelten Werten von  $D_H$  und  $D_O$  den Wert

$$101 + \frac{1}{2} 128 + 57 = 222 \text{ kcal.}$$

<sup>1)</sup> R. MECKE, Bandenspektren.

Die in Tabelle 1 hervorgehobenen Werte dürften auf etwa einige Kilogrammcalorien sicher sein. Bei den anderen sind grössere Abweichungen vielleicht noch möglich.

Für den optisch noch nicht nachprüfbaren Wert des Hydroxyls  $OH$  ist unter der Annahme gleicher Bindungsfestigkeit der beiden  $H$ -Atome der halbe Wert der Dissoziationsenergie des Wassers eingesetzt worden, ebenso sind die Werte für  $CH$  und  $NH$  aus  $CH_4$  und  $NH_3$  berechnet worden (die Begründung hierfür siehe später). Der Wert für  $OH$  (111 kcal) stimmt gut überein mit dem von BONHOEFFER und REICHARDT<sup>1)</sup> thermisch ermittelten Wert für die Wasserzerersetzung  $H_2O = H + HO + 115 \pm 5$  kcal, und noch besser mit dem von SENFTLEBEN<sup>2)</sup> auf optisch indirektem Wege gefundenen Wert  $D \leqq 112$  kcal. Vielleicht ist die Abtrennungsarbeit des letzten Wasserstoffatoms um ein Weniges kleiner als die des ersten.

## II. Einfache Zersetzungsreaktionen.

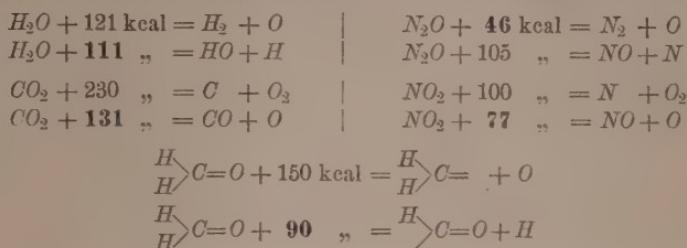
Während nun der Zerfall eines zweiatomigen Moleküls insofern eindeutig ist, als hier stets zwei Atome — angeregt oder nicht angeregt — entstehen, wird bei einem mehratomigen Molekül wohl nie ein vollständiger Zerfall in Atome sofort eintreten, es wird vielmehr ein allmählicher Abbau stattfinden und wir haben deshalb die Frage zu beantworten, welche Atome bzw. Atomgruppen bei diesem sukzessiven Abbau komplizierter Moleküle den Vorzug haben. Die Antwort ist leicht zu geben und sei durch den folgenden Satz formuliert:

Es spaltet stets dasjenige Atom zuerst ab, das die kleinste Abtrennungsenergie aufweist, d. h. bei einfachen Zersetzungsreaktionen (z. B.  $H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$ ,  $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$ ) tritt als Primärreaktion stets diejenige ein, die die kleinste Wärmetonung besitzt. Einige wenige Beispiele, die sich aber beliebig noch vermehren lassen, seien zur Erläuterung hier gebracht. Sie sagen zwar chemisch nichts Neues aus, finden aber auf diese Weise eine natürliche Deutung und lassen auch in einigen Fällen einige interessante Schlüsse zu. Ich habe zunächst Beispiele von dreiatomigen Molekülen bevorzugt, bei denen nur die Entscheidung zwischen zwei Möglichkeiten zu treffen ist:  $AB_2 = AB + B$  oder  $AB_2 = A + B_2$ .

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1929.

<sup>2)</sup> H. SENFTLEBEN und J. REHREN, Z. Physik **37**, 529. 1926.

Tabelle 2. Zersetzungreaktionen.



Sämtliche Abtrennungsarbeiten lassen sich dabei aus Tabelle 1 unter Zuhilfenahme der Regel Gleichung (1) leicht berechnen (Tabelle 2). Zunächst die Wasserzersetzung, bei der man sieht, dass die Abspaltung des Sauerstoffatoms mehr Energie (121 kcal) erfordert, als die eines Wasserstoffatoms (111 kcal), folglich muss die Wasserzersetzung primär stets über das Hydroxyl führen, eine Tatsache, die noch keineswegs lange anerkannt ist, die aber durch den direkten spektroskopischen Nachweis von  $OH$  im stark überhitzten Wasserdampf als sicher erwiesen gelten kann<sup>1)</sup>. Die Zersetzung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff ist altbekannt, doch sei auf den folgenden wesentlichen Punkt hingewiesen: Die Dissoziationsenergie der Kohlensäure in normalen Sauerstoff und normalem Kohlenoxyd berechnet sich zwar leicht aus der Verbrennungswärme und der Dissoziationsarbeit von  $O_2$  zu  $131 = 67 - \frac{1}{2} 128$ , es ist aber zu beachten, dass das eine Dissoziationsprodukt ( $CO$ ) als  $^1\Sigma$ -Molekül keine freien Valenzen aufweist, somit ist es durchaus denkbar, dass primär keineswegs ein normales  $CO$ -Molekül entsteht. Da die Anregungsstufen des Kohlenoxyds gut bekannt sind, käme als niedrigste Anregungsenergie nur eine solche von 138 kcal in Betracht, und in diesem Falle würde die primäre Abspaltungsarbeit des ersten  $CO_2$ -Sauerstoffs den reichlich hohen Wert von  $131 + 138 = 269$  kcal beanspruchen, so dass die Lösung dieser Schwierigkeit, auf die eingangs auch schon hingedeutet war, auf andere Weise vorzunehmen ist.

Zu der viel untersuchten Zersetzung des Stickdioxyds sei hier nur gesagt, dass die Primärreaktion  $NO_2 = NO + O$  sich direkt photochemisch durchführen lässt, und dass in Tabelle 2 der auf diese Weise optisch ermittelte Wert der Abspaltungsenergie eingesetzt worden ist. Ich werde auf diese Reaktion noch zurückkommen, doch möchte ich

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) 139, 75, 1928.

schon hier auf eine interessante Schlussfolgerung hinweisen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Trennungsarbeiten echter Valenzbindungen in erster Näherung additive Grössen eines Moleküls sind. Da nun der Wert von 77 kcal sehr nahe die Hälfte des von  $NO$  ist (150 kcal) und besondere Bindungsverhältnisse, wie wir sie gleich bei der Kohlensäure annehmen müssen, hier nicht wahrscheinlich sind, so würde folgen, dass im Stickdioxyd das zweite Sauerstoffatom nur einfach gebunden ist, d. h. dass die Strukturformel  $O-N-O$  mit einer freien Valenz am Sauerstoff ist und sich dadurch von der Nitrogruppe  $-N\begin{smallmatrix} O \\ \swarrow \\ O \end{smallmatrix}$  wesentlich unterscheidet, ein Resultat, das wir später noch auf eine andere Weise bestätigen werden.

In all diesen Fällen stehen die Resultate auch durchaus im Einklang mit dem, was man auf Grund der Struktur dieser Moleküle erwarten sollte, denn bei den energetisch höheren Abspaltungsenergien ( $O$  in  $H_2O$ ,  $C$  in  $CO_2$ ,  $N$  in  $NO_2$ ) werden stets sämtliche Bindungen des Moleküls gelöst, so dass als Primärreaktion ein vollständiger Zerfall des Moleküls stattfinden muss, mit noch wesentlich höheren Wärmetönungen, die in obigen Beispielen nur niedriger erscheinen, weil nachträglich eine Rekombination der Atome stattfindet. Um so interessanter ist deshalb die Zersetzung des Stickoxyduls. Das Gas (Lachgas) ist als guter Sauerstofflieferant bekannt, der zwar die Verbrennung nicht einleiten, wohl aber unterhalten kann. Das Sauerstoffatom hat also sicherlich die kleinere Abspaltungsenergie, andererseits haben  $N_2O$  und  $CO_2$  als „isostere“ Moleküle eine sehr weitgehende physikalische Ähnlichkeit miteinander (ähnlich wie  $CO$  und  $N_2$ ), so dass man bisher wie bei  $CO_2$  eine stabförmige Struktur für  $NO_2$  annahm, jedoch mit  $O$  in der Mitte. Anscheinend ist dieses aber nicht der Fall, denn dann müsste der Stickstoff auch leichter abspaltbar sein. Zur Deutung der leichteren Abspaltbarkeit des Sauerstoffs bleiben somit nur zwei Möglichkeiten: Zunächst kann man eine Ring-

bindung  $O\begin{smallmatrix} N \\ \swarrow \\ N \end{smallmatrix}$  annehmen, ein Deutungsversuch, der nicht neu ist.

Dann ist aber zu beachten, dass die Abspaltung des Sauerstoffs kein normales Stickstoffmolekül liefern kann, da dieses als  $^1\Sigma$ -Molekül mit abgeschlossenen Schalen ( $N-N$ ) als reaktionslos bekannt ist. Leider sind die tiefen Anregungsstufen des Stickstoffmoleküls nicht genügend bekannt, um hier sichere Schlüsse ziehen zu können. Wir müssen nur annehmen, dass infolge dieser Anregung zu  $N-N$

(Lösung einer Bindung) die Abspaltungsenergie des  $O$ -Atoms um diesen Betrag grösser ist als 46 kcal, vor allem wahrscheinlich grösser als die Dissoziationsarbeit des  $O_2$ -Moleküls (128 kcal), um den Widerspruch zu lösen, der offenbar darin liegt, dass Stickstoffoxydul den reaktionsfähigen Sauerstoff leichter liefert als  $O_2$ , d. h., dass es die Verbrennung nicht nur unterhalten, sondern in diesem Falle auch leichter einleiten müsste wie  $O_2$ <sup>1)</sup>). Ich möchte den Wert wie bei  $NO$  auf etwa 150 kcal veranschlagen.

Die andere Möglichkeit besteht darin, dass man trotz einiger Bedenken doch die unsymmetrische Form  $N \cdot N \cdot O$  annimmt, wofür z. B. das Vorhandensein eines (kleinen) elektrischen Moments sprechen würde<sup>2)</sup>. Auch würde sie mehr der Isosterie mit  $CO_2$  und der von  $CO$  mit  $N_2$  entsprechen. Der kleine Wert der Abspaltungsarbeit von  $O$  würde in diesem Falle bedeuten, dass etwa 100 kcal frei werden bei der Rückbildung des fünfwertigen Stickstoffs zum dreiwertigen. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Annahmen ist augenblicklich noch nicht zu treffen. Sie ist erst dann möglich, wenn das ultrarote Absorptionsspektrum genauer untersucht würde, über das wir heute leider sehr unvollkommen orientiert sind.

Als letztes Beispiel bringe ich noch eine bekannte Reaktion des Formaldehyds. Dieses und auch sämtliche andere Aldehyde spalten den Wasserstoff sichtlich leichter ab (90 kcal) als den Sauerstoff (150 kcal), d. h. diese Verbindungen sind Reduktionsmittel, aber keine Oxydationsmittel, eine alt bekannte Tatsache. Die dritte hier noch in Betracht kommende Möglichkeit, nämlich  $H_2CO \rightarrow H_2O + C$  liefert auch einen höheren Abspaltungsbetrag (108 kcal) als die  $H$ -Abspaltung, dürfte aber besonders aus strukturellen Gründen wieder auszuschalten sein.

### III. Kohlensäurezersetzung.

Gehen wir jetzt einen Schritt weiter und bauen nach der Abtrennung des ersten Atoms das Molekül weiter ab, so häufen sich die Schwierigkeiten und die Fragestellungen, die damit verknüpft sind. Uns interessiert zunächst die folgende: Spaltet beim Vorhandensein mehrerer gleicher und gleichartig gebundener Atome im Molekül das zweite Atom mit dem gleichen Energieaufwand ab wie das erste?

<sup>1)</sup> Allerdings besitzt  $O_2$  als  $^3\Sigma$ -Molekül zwei freie Valenzelektronen, so dass in einigen Fällen die Reaktionsfähigkeit von  $O_2$  auf Additionsreaktionen zurückzuführen ist. <sup>2)</sup> Kohlensäure besitzt kein elektrisches Moment und unterscheidet sich hierdurch vom  $N_2O$ , im übrigen sind aber die physikalischen Eigenschaften sehr weitgehend übereinstimmend.

Die Frage ist nicht leicht zu beantworten. Beim Stickstoffdioxyl sahen wir, dass die Abspaltung des ersten Sauerstoffatoms etwa die Hälfte der Energie (77 kcal) beanspruchte als die des zweiten (150 kcal) und wir deuteten diese Tatsache durch eine Bindungsverschiedenheit der beiden Sauerstoffatome ( $O=N-O-$ ). Schwieriger ist die Deutung bei der schon öfters erwähnten Kohlensäurezersetzung, wo das erste  $O$ -Atom 131 kcal beansprucht, das zweite aber 230 kcal. Vom  $CO$  wissen wir nun, dass an der Bindung sich sechs Elektronen beteiligen, zwei des Kohlenstoffs und vier des Sauerstoffs. Identifizieren wir in diesem Falle einmal den Valenzstrich mit einem Elektronenpaar, so hätten wir auf Grund der obigen Zahlenwerte für  $CO_2$  die Strukturformel  $O=C\cdot O$  anzunehmen. Eine derartige Unsymmetrie ist aber beim  $CO_2$  sehr unwahrscheinlich<sup>1)</sup> und als Ausweg aus dieser Schwierigkeit möchte ich deshalb folgenden Deutungsvorschlag machen, der aber noch keineswegs als endgültig zu betrachten ist, besonders nicht in den Zahlenwerten. Beide  $O$ -Atome sollen im  $CO_2$  gleichartig (mit je sechs Elektronen) gebunden sein und zu ihrer Lösung auch die gleiche Energie von (maximal) rund 230 kcal beanspruchen. Würde es dann gelingen, beide  $O$ -Atome gleichzeitig vom  $C$ -Atom zu trennen, so würde ein angeregtes (vierwertiges)  $^5S-C$ -Atom entstehen mit einer Anregungsenergie von (maximal) etwa 100 kcal =  $2 \cdot 230 - 360$ . Wird aber zunächst das eine  $O$ -Atom nur abgetrennt, so bildet sich das  $^5S-C$ -Atom bereits im  $CO$ -Molekül zum normalen  $^3P-C$ -Atom zurück, und die dadurch freiwerdende Anregungsenergie erniedrigt die Abspaltungsenergie des Atoms dann auf 130 kcal. Die darauffolgende  $CO$ -Spaltung liefert dann normales  $C$  und normales  $O$ . Bei diesem Deutungsversuch<sup>2)</sup> ist also die Annahme gemacht, dass die Bindungsenergien gleicher Atome im Molekül additive Größen sind, d. h., dass die Existenz eines dritten Atoms im Molekülverband den Kräfteverlauf zwischen den beiden anderen nicht erheblich stört. In erster Näherung wird dies auch in vielen Fällen tatsächlich zutreffen. Aber gerade bei der Kohlensäure dürfte die gegenseitige Beeinflussung der beiden Sauerstoffatome im Bindungsverlauf nicht zu vernachlässigen

<sup>1)</sup> Unter anderem müsste sich dann ein elektrisches Moment für  $CO_2$  ergeben.

<sup>2)</sup> Diese Deutungsmöglichkeit besteht selbstverständlich auch beim  $NO_2$ , wo eine Rückbildung von fünfwertigem  $N$  in  $-N\begin{smallmatrix} O \\ \swarrow \\ O \end{smallmatrix}$  zu dreiwertigem in  $-N=O$  stattfinden kann, die dann eine Energie von 73 kcal freimacht. Dem widersprechen nur die photochemische Zersetzung von  $NO_2$  in einem Primärakt mit der Energie von 77 kcal und andere Gründe.

sein, und zu was für Konsequenzen eine eventuelle Störung der normalen Bindung durch ein drittes Atom führen kann, ohne dass es im bisher üblichen Sinne an der Bindung selbst teilnimmt, soll im folgenden kurz auseinandergesetzt werden. Auf eine weitere Präzisierung derartiger Bindungsfragen muss aber an anderer Stelle eingegangen werden. In den bisherigen Ausführungen haben wir es mit sogenannter echter Bindung zu tun gehabt, bei der Elektronen zu gemeinsamen Elektronenschalen mit gleichzeitiger Kompensation ihrer Impulse (Bahndimpulse  $l$  und Eigenimpulse  $s$ ) zusammengetragen. Der so entstehende „normale“ Bindungsverlauf zwischen zwei Atomen ist in Fig. 1 durch die untere gestrichelte Kurve dargestellt. Nun kann aber ein drittes Atom störend auf diesen Verlauf einwirken, ohne selbst Elektronen zur Bindungsschale bzw. zur Kompensation zu liefern, und zwar durch Kräfte, die wir heute noch nicht formelmässig erfassen können, die man aber gewohnt ist, mit Namen zu belegen, wie unechte Bindungen, VAN DER WAALSSche Kräfte, Polarisationskräfte usw. Dieselben können bindungsfördernd sein (wie bei den später zu besprechenden Wasserstoffverbindungen) oder bindungslockernd wirken. Letzteres dürfte bei der Kohlensäure der Fall sein, worauf ich unter anderem auch die gestreckte Gestalt des Moleküls zurückführen möchte<sup>1)</sup>. Der normale Potentialverlauf wird also in Fig. 1 ergänzt durch eine weitere Kurve, die im einfachsten Falle hier als monoton steigend angenommen worden ist. Den tatsächlichen Verlauf erhält man dann sofort durch Addition beider Kurven. Diese lehrt uns nun folgendes: Zunächst wird die Dissoziationsenergie (Ordinate des Potentialminimums) herabgesetzt und gleichzeitig der Kernabstand der Gleichgewichtslage vergrössert, was durchaus verständlich ist, da die Störkräfte ja bindungslockernd sein sollen<sup>2)</sup>.

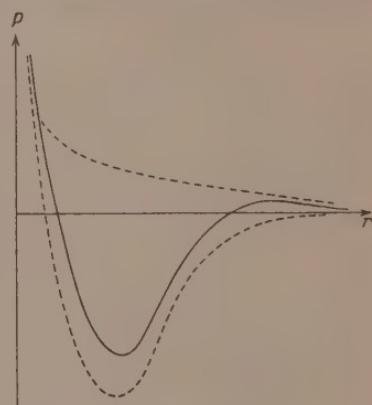


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Auch die  $CO_3$ -Gruppe ist aus diesem Grunde in einer Ebene angeordnet.

<sup>2)</sup> Es kann aber auch unter Umständen ein positives Maximum der Potentialkurve entstehen, und es ist dann sehr verlockend, diese Energieschwelle, die bei der Bindung erst überwunden werden muss, mit der Aktivierungsenergie und mit den Vorgängen der Prädissoziation in Zusammenhang zu bringen.

Eine gewisse Abschätzung dieser durch ein drittes Atom hervorgerufenen bindungslockernden bzw. verfestigenden Kräfte können wir nun vornehmen, wenn wir die Kernschwingungen des dreiatomigen Molekels aus der des zweiatomigen berechnen unter der Annahme, dass sich für kleine Schwingungsamplituden die Bindungskraft nicht geändert hat. Bei der Kohlensäure ergeben sich so für die drei Grundschwingungen  $\nu_0$  (inaktive Schwingung),  $\nu_1$  und  $\nu_2$  die Werte

$$\nu_0 = \sqrt{(\nu_{CO}^2 + 2\nu_2^2) \frac{M_{CO}}{M_{CO}}}, \quad \nu_1 = \nu_{CO} \sqrt{\frac{M_C}{M_{CO}}},$$

wo  $M$  die Molekulargewichte der betreffenden Moleküle bedeuten. Aus den beobachteten Werten  $\nu_0 = 1330$ ,  $\nu_1 = 2350$  und  $\nu_2 = 680$  folgt  $\nu_{CO} = 1875$ , während beim Kohlenoxyd  $\nu_{CO}$  zu 2150 gefunden worden ist. Dies bedeutet eine Bindungslockerung. Andererseits liefert das Wassermolekül nach ganz analogen Rechnungen für  $\nu_{OH}$  den Wert 3700 gegenüber dem gefundenen 3570, so dass hier eine Bindungsverfestigung eingetreten ist.

Während wir diese Verfestigung beim  $H_2O$  und anderen Hydriden auch an der Verkleinerung des  $OH$ -Kernabstands (siehe Tabelle 3) feststellen können, fehlen leider bei der Kohlensäure vorläufig noch genaue Trägheitsmomentbestimmungen, doch dürfte sich hier eine Vergrösserung des Abstands  $C—O$  gegenüber Kohlenoxyd entsprechend der Bindungslockerung ergeben. Gross sind aber die Änderungen in beiden Fällen nicht, und vor allen Dingen erreichen sie bei der Kohlensäure nicht den Betrag, der einer Herabsetzung der Trennungsenergie von 230 auf 130 kcal entsprechen würde, so dass hier beide Ursachen der Bindungslockerung berücksichtigt werden müssen: Rückbildung von vierwertigen in zweiwertigen Kohlenstoff und die eben geschilderten Polarisationskräfte des anderen Sauerstoffatoms.

#### IV. Methanzersetzung.

Bei den einfachen Wasserstoffverbindungen (Kohlenwasserstoffe,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ) dürften diese Störkräfte sehr klein sein und zudem — wie beim  $H_2O$  bereits erwähnt — einen bindungsfestigenden Charakter haben. Unter anderem spricht dafür im Gegensatz zur Kohlensäure die gewinkelte Gestalt der Moleküle ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ). Für  $H_2O$  folgt aus der thermisch bestimmten Zerfallsenergie von  $H_2O$  in  $HO$  und  $H$  (siehe oben) für die erste Wasserstoffabspaltung ein grösserer Wert (115 kcal) als für die zweite (222 – 115 = 107 kcal), doch ist die Genauigkeit der Messung ( $\pm 5$  kcal) noch nicht so gross, um diesen Unter-

schied sicherzustellen. Besser im Einklang mit einer Vergrösserung der Bindungsenergien stehen die Schlüsse, die ich<sup>1)</sup> aus einem Vergleich der stabilen Moleküle  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  mit den instabilen, nur spektroskopisch bekannten Radikalen  $CH$ ,  $NH$ ,  $HO$  auf Grund neu gewonnener spektroskopischer Daten ziehen konnte. Ich habe nämlich zeigen können, dass der jeweilige Kernabstand des Wasserstoffatoms vom Zentralatom beim Übergang vom instabilen zweiatomigen zum stabilen mehratomigen Verbindung verkleinert wird, dass also eine Verfestigung eintritt, die sich auch durch eine parallel dazu gehende Vergrösserung der Kernschwingung äussert. Die Verfestigung ist aber nur gering und beträgt etwa 5 bis 10% (Tabelle 3). Hand in Hand mit dieser strukturellen Verfestigung geht dann auch in Analogie zur Fig. 1 eine Vergrösserung der Bindungsenergie.

Tabelle 3.

$XH_n$	$\nu$	$r$	$XH$	$\nu$	$r$	$\Delta\nu$ in Proz.	$\Delta r$ in Proz.
$CH_4$	3019	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-8}$	$CH$	2800	$1 \cdot 13 \cdot 10^{-8}$	7	5
$NH_3$	3336	$0 \cdot 98 \cdot 10^{-8}$	$NH$	3085	$1 \cdot 07 \cdot 10^{-8}$	8	9
$OH_2$	3750	$0 \cdot 86 \cdot 10^{-8}$	$OH$	3570	$0 \cdot 96 \cdot 10^{-8}$	5	11
$FH_1$	3962	$0 \cdot 92 \cdot 10^{-8}$	$FH$	3962	$0 \cdot 92 \cdot 10^{-8}$	—	—

Besonders bei der Berechnung der Bindungsfestigkeiten in den verschiedenen Kohlenwasserstoffen hatte man bisher wiederholt die Hypothese der Unabhängigkeit der Bindungsenergien gemacht, was hier wegen der guten Gültigkeit des Additionsgesetzes der Verbrennungswärmen durchaus plausibel erschien.

Man hat z. B. beim Methan die Bindungsfestigkeit aller vier H-Atome gleichgesetzt und für die C—H-Bindung ein Viertel der aus der Verbrennungswärme berechneten Dissoziationsenergie genommen. Aber auch hier ist das zu berücksichtigen, was schon bei der Kohlensäure gesagt worden ist: Werden alle vier Wasserstoffatome gleichzeitig entfernt — diese Annahme liegt ja der Berechnungsweise zugrunde — so entsteht wahrscheinlich wieder ein angeregtes  $^5S$ -C-Atom. Die Abspaltungsenergie ist dann also um ein Viertel dieser Anregungsenergie zu vergrössern. Unter Zugrundelegung obiger Werte erhält man im ersten Falle (normales C-Atom) 90 kcal, im zweiten Falle maximal 115 kcal. Es ist nun bezeichnend, dass letzterer Wert besser

1) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 5, 333. 1929. Physikal. Z. 30, 907. 1929.

übereinstimmt mit den Werten, die ELLIS<sup>1)</sup> optisch durch Extrapolation der Konvergenzstelle für die C—H-Bindung erhalten hat, nämlich 100 bis 117 kcal, so dass ich in dieser Übereinstimmung eine Bestätigung obiger Annahme sehen möchte. Vielleicht kann auch die folgende von BONHOEFFER und HARTECK<sup>2)</sup> gefundene Beobachtung in dieser Richtung ihre Deutung finden: Die beiden Verfasser haben nämlich zeigen können, dass sich Methan nicht wie andere Kohlenwasserstoffe durch atomaren Wasserstoff dehydrieren lässt, was nach der ersten Berechnung möglich sein müsste, da dort die Abspaltungsenergie des H kleiner als die Dissoziationsarbeit des  $H_2$ -Moleküls wäre. Beim zweiten Wert (115 kcal) ist dies nicht der Fall, so dass hier eine Reaktion der Art  $CH_4 + H = CH_3 + H_2$  keine Aussicht auf Erfolg hat.

Wir hätten uns also den Abbau des Methans ( $CH_4$ ) und der anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe so zu denken, dass die Abspaltung des ersten Wasserstoffs die grösste Energie erfordert ( $> 100$  kcal), die des zweiten dürfte jedoch gering sein, da hier wieder die Rückbildung des vierwertigen Kohlenstoffs in zweiwertigen in Betracht zu ziehen wäre und dann dem Methen  $CH_2$  ähnlich wie dem Kohlenoxyd eine gewisse Stabilität zukommt. Allerdings äussert sich die Stabilität hier nicht in der Isolierungsmöglichkeit des Methenmoleküls, sondern in gewissen Reaktionen, so soll z. B. die Verbrennung des Methans über das Methen erfolgen<sup>3)</sup>, ferner haben schon BONHOEFFER und HABER<sup>4)</sup> darauf hingewiesen, dass die ungeraden Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+1}$  in der synthetischen Chemie völlig unbekannt sind. „Sie sind offenbar unbeständig, weil sie sich nach Gleichungen von der Form  $2C_nH_{2n+1} = C_nH_{2n} + C_nH_{2n+2}$  mit erheblicher Energie umsetzen. Daraus ist zu schliessen, dass  $C_nH_{2n}$  ein Wasserstoffatom mit geringer Energie zu  $C_nH_{2n+1}$  bindet,  $C_nH_{2n+1}$  mit grosser Energie ein weiteres zu  $C_nH_{2n+2}$ .“ Auch die Dehydrierung höherer Kohlenwasserstoffe durch atomaren Wasserstoff ist wohl auf die grössere Stabilität des Methens und der leichteren Abspaltbarkeit des zweiten Wasserstoffs zurückzuführen. Über die Trennungsarbeit des dritten Wasserstoffs lässt sich vorläufig noch nicht viel aussagen, die des letzten (Methin  $CH$ ) schätze ich auf etwa 20% kleiner als die des ersten. Noch zwei Tatsachen, die vielleicht zur Lösung dieser

<sup>1)</sup> J. W. ELLIS, Physic. Rev. **33**, 27. 1929.  
 P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 64. 1929.  
 D. GURIAN, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 169. 1928.  
 F. HABER, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER und  
 E. H. RIESENFIELD und  
 K. F. BONHOEFFER und

Bindungsfragen herangezogen werden können, seien hier kurz erwähnt. Es zeigt sich, dass das Additionsgesetz der Wärmetönungen nur gut gilt für die Substitutionsprodukte des Methans, d. h. für die Reihe<sup>1)</sup>:

Methan	Äthan	Propan	<i>i</i> -Butan	Tetramethyl-methan
$CH_4$	$CH_3CH_3$	$CH_3CH_2CH_3$	$CH(CH_3)_3$	$C(CH_3)_4$
211.9	370.4	529.2	687.2	847.1
158.5	158.8	158.0	159.9	

nicht aber, wie man etwa meinen sollte, für die Reihe der normalen Kettenbildung  $C_nH_{2n+2}$ . Ferner zeigen bei Isomeren diejenigen Moleküle, die die grössere Symmetrie aufweisen (*n*-Pantan gegenüber *i*-Pantan, Aceton gegenüber Propionaldehyd) stets die kleinere Verbrennungswärme, d. h. die grössere Bindungsfestigkeit. Auch diese Beobachtungen dürften auf die geringere Bindungsfestigkeit des zweiten Wasserstoffatoms zurückzuführen sein. Aber leider lassen alle diese interessanten Tatsachen heute noch keine sicheren Schlüsse auf die zahlenmässigen Unterschiede zu, und auch die bisher hierfür angegebenen Werte sollen nur als Schätzungen angesehen werden. Deshalb soll hier auch nicht die Frage erörtert werden, inwieweit sich dadurch die Bindungsfestigkeiten der C-Atome unter sich ( $C-C$ ,  $C-C$ ,  $C-C$ ) abändern. Rechnet man wie bisher mit gleicher Bindungsfestigkeit der H-Atome und bezieht die Energien auf normale C-Atome, so ergeben sich die Werte  $C-C$  65 kcal,  $C=C$  100 kcal,  $C\equiv C$  140 kcal.

## V. Wasser-Knallgasreaktionen.

Ich wende mich jetzt einer anderen Frage zu: Unter welchen Bedingungen kann eine chemische Reaktion stattfinden, d. h. — falls die Ausgangsprodukte stabile, reaktionslose  $^1\Sigma$ -Moleküle sind — durch welche Primärreaktion wird die Umsetzung eingeleitet? Für diese wird nun meistens eine Austauschreaktion der folgenden Art in Betracht kommen:

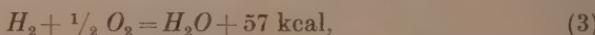


indem ein Atom (Atomgruppe) von einem Radikal  $X$  auf ein anderes Radikal  $Y$  übertragen wird. Diese Umsetzung wird aber stets dann möglich sein, wenn sie mit einer positiven Wärmetönung  $Q$  verläuft, d. h. wenn die Bindungsenergie von  $Y$  gegenüber  $A$  grösser ist, als die Trennungsenergie von  $XA$ .

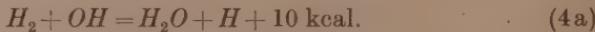
<sup>1)</sup> Zahlen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN nach J. THOMSEN.

( $D_{rA} > D_{xA}$ ). Die relativ selteneren Dreierstöße und Wandreaktionen sollen dabei zunächst nicht berücksichtigt werden, d. h. wir betrachten nur einfache Gasreaktionen der eben geschilderten Art. In einem Gasgemisch stabiler Moleküle kann also dann eine Reaktion stattfinden, wenn es gelingt, Spaltstücke dieser Art aufzufinden, die der obigen Reaktionsgleichung (2) genügen. Wenn aber derartige Spaltstücke erst durch Beimischung eines dritten Gases, das im Endprodukt durch Rückbildung wiedererhalten wird, erzeugt werden kann, haben wir den typischen Fall einer katalytischen Reaktion.

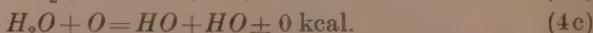
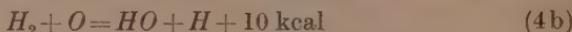
Auch hier werden spektroskopische Daten sowohl in struktureller, als auch in energetischer Hinsicht nützliche Dienste leisten. Als erstes Beispiel wähle ich das der Wasserbildung aus Knallgas:



eine Reaktion, die zwar mit erheblicher positiver Wärmetönung verläuft und deshalb sehr lebhaft werden kann, die aber doch zur Einleitung wegen der Reaktionslosigkeit von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff einer Einleitungsreaktion bedarf<sup>1)</sup>. Die hier in Betracht kommenden chemisch aktiven Spaltstücke sind  $H$ ,  $OH$  und  $O$ , von denen  $H$  die kleinere (101 kcal),  $O$  und  $OH$  vielleicht gleiche (111 kcal) Bindungsenergien gegenüber  $H$  aufweisen, die aber sämtlich kleiner sind, als die Dissoziationsenergie des Sauerstoffs (128 kcal). Infolgedessen kann atomarer Wasserstoff im Sinne der Gleichung (2) zunächst keine der anderen Moleküle ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ) zersetzen und damit — wenn wir von der selteneren Additionsreaktion  $H + OH \rightarrow H_2O$  absehen — nicht zur Wasserbildung Veranlassung geben. Wohl aber wirkt das Hydroxyl zersetzend auf Wasserstoff  $H_2$  unter Bildung von  $H_2O$  ein:



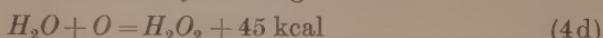
Diese Hydroxylmoleküle können nun leicht durch Einwirken von atomaren Sauerstoffes auf  $H_2$  und  $H_2O$  entstehen nach dem Schema:



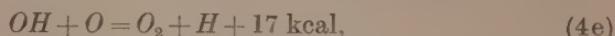
Die letzte Reaktion verläuft bei gleichartiger Bindung der beiden H-Atome ohne Wärmetönung, aber selbst bei einer eventuellen kleinen negativen Wärmetönung dürfte bei höheren Temperaturen das Gleich-

<sup>1)</sup> Siehe auch K. F. BONHOEFFER und F. HABER, Z. physikal. Ch. (A) 137, 263. 1928.

gewicht noch zugunsten von  $OH$  verschoben sein. Vielleicht führt die Reaktion (4c) auch erst zur Peroxydbildung

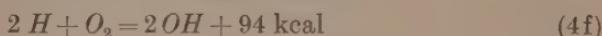


und nachträglichem Zerfall in Hydroxyl. Als Störreaktion ist dann noch die folgende möglich:



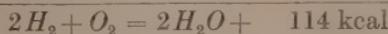
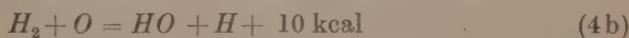
die zur Rückbildung molekularen Sauerstoffs, aber zur Bildung von  $H$ -Atomen führt. Wegen der geringen Konzentration von  $OH$  und  $O$  kommt sie jedoch weniger in Betracht.

Damit sind die primären Reaktionsmöglichkeiten erschöpft. Da aber die Wasserbildung über (4b) und (4a) zu einer Anreicherung von atomarem Wasserstoffs führt, der bei höherer Temperatur nicht zur Rückbildung neigt, so nehmen, nachdem die Reaktion in diesem Sinne eine Zeitlang gelaufen ist, auch Dreierstöße an Häufigkeit zu und wir müssen dann noch die wichtige Reaktion



berücksichtigen<sup>1)</sup>.

Wir haben also das folgende Bild der Wasserbildung:



Zur Einleitung der Reaktion ist das Vorhandensein einiger Sauerstoffatome notwendig, diese führen dann über (4b) später auch über (4c) zur Bildung von Hydroxylmolekülen. Letztere können dann direkt durch Einwirken auf  $H_2$  Wasser erzeugen. Hand in Hand geht damit aber eine Anreicherung von atomarem Wasserstoff [(4a), (4b), (4e)], der dann nach (4f) zur weiteren Hydroxylbildung führt. Ist also die Reaktion einmal in Gang gesetzt, so findet ein schnelles Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit statt, die schliesslich zur Explosion führt. Da hierfür im wesentlichen die Anreicherung von  $H$ -Atomen massgebend ist, lässt sich aus diesem Reaktionsschema eine interessante Schlussfolgerung ziehen: Verhindern wir nämlich diese  $H$ -Anreicherung, so kann die Reaktion nur träge verlaufen, er-

<sup>1)</sup> Vielleicht genügt auch schon die Bindungsenergie eines  $H$ -Atoms zusammen mit der aus (4a) freiwerdenden Energie, seiner Bewegungsenergie und einer beim  $O_2$ -Molekül schon vorhandenen Anregungsenergie, das letztere in Atome zu spalten.

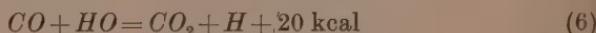
hitzen wir also Wasserdampf im Lichtbogen bis zur Zersetzung und sorgen durch grosse Strömungsgeschwindigkeit — ähnlich wie bei der anfangs erwähnten Acetylenreaktion — für schnelle Entfernung der Zersetzungprodukte, vor allen Dingen für schnelle Entfernung des Wasserstoffs, so muss als Reaktionsprodukt reines Knallgas entstehen, eine typische und wohl nicht ganz erwartete Reaktion, die sich jedoch jederzeit leicht ausführen lässt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zur Kohlensäure. Obwohl Kohlenoxyd noch ein Molekül Sauerstoff zu binden vermag und die Reaktion



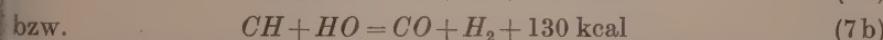
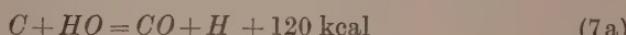
mit einer, wenn auch sehr kleinen positiven Wärmetönung verläuft, so dürfte der Ablauf der Reaktion doch sehr träge sein, da  $CO$  als  $^1\Sigma$ -Molekül mit abgeschlossenen Elektronenschalen keine freien Bindungselektronen besitzt (siehe oben), dieselben vielmehr durch Aufwendung einer wahrscheinlich gar nicht so unbeträchtlichen Anregungsenergie erst geschaffen werden müssen. Zudem verschiebt sich — wie eine leichte Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach der NERNSTSchen Gleichung zeigt — das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen sehr schnell zugunsten von  $CO + O_2$ . Kettenreaktionen wie bei der Wasserbildung sind also nicht zu erwarten. In der Tat erlischt ja auch die Kohlenoxydflamme im reinen trockenen Sauerstoff. Eine Folge dieser Reaktionsträgheit muss denn ferner sein, dass gemäss obiger Gleichung (5) (von rechts nach links gelesen) Kohlensäure sich in der Flamme oder im Lichtbogen unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Knallgaserzeugung zersetzen lässt und Kohlenoxyd neben Sauerstoff als Reaktionsprodukte liefert.

Das Bild ändert sich aber sofort, sobald Kohlenoxyd im feuchten Sauerstoff brennt. Hier geht die Verbrennung mit grösserer Wärmetönung gemäss Gleichung



leicht vonstatten (sogenannte Wassergasgleichung  $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal}$ ). Wir haben dann ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Knallgasverbrennung: Bildung des Endprodukts ( $CO_2$ ) über das Hydroxylmolekül und Anreicherung von atomarem Wasserstoff, der die Reaktion weiter laufen lässt und hier wohl auch die eventuell noch notwendige Anregungsenergie für das Kohlenoxyd liefern kann. Parallel hierzu wird selbstverständlich auch noch die Reaktion der

Gleichung (4) und die Rückbildung des Wassers bzw. Hydroxyls vor sich gehen, besonders wenn die letzte Reaktionsgleichung schon genügend Vorratsenergie geschaffen hat. Wir haben es hier also mit einer typischen katalytischen Reaktion zu tun. Den grossen Anteil, den das Hydroxyl an diesem Reaktionsverlauf tatsächlich hat, lässt sich spektroskopisch leicht durch das starke Auftreten seiner Banden bei  $\lambda = 3064$  nachweisen. Nach ähnlichen Reaktionsmechanismen dürfte auch die Wassergasbildung ( $CO + H_2$ ) durch Einwirken überhitzten Wasserdampfes (d. h. Hydroxyl) auf Kohlenstoff verlaufen, der durch vorherige Zersetzung der Kohlenwasserstoffe entstanden ist. In den Gleichungen



besitzt offensichtlich der Kohlenstoff zum Sauerstoff eine grössere Affinität (230 kcal) als zum Wasserstoff (115 kcal), so dass bei der Spaltung des Hydroxyls der Sauerstoff und nicht der Wasserstoff an das C-Atom geht.

## VI. Stickstoff—Sauerstoffreaktionen.

Auf diese Reaktionen, besonders auf die des Stickdioxys, sei etwas ausführlicher eingegangen, da sie einmal die eingangs erwähnte Bestimmung der Dissoziationsenergie des Sauerstoffs ermöglichen, dann aber wieder für Strukturfragen von Interesse sind. Zunächst ist es interessant, dass nach NORRISH<sup>1)</sup> u. a. das  $NO_2$  photochemisch unter gleichzeitiger Wahrung des Quantenäquivalenzgesetzes sich in  $NO$  und  $O_2$  zersetzen lässt ( $2NO$  pro  $h\nu$ ), jedoch dürften die Schlussfolgerungen, die dieser Verfasser über den Reaktionsmechanismus zieht, nur bedingt zutreffend sein (er nimmt an, dass die  $NO$ -Bildung über angeregte  $NO_2$ -Moleküle ohne primäre Zersetzung derselben nach dem Schema  $NO'_2 + NO_2 = 2NO + O_2$  erfolgt). Die photochemische Reaktion  $2NO_2 = 2NO + O_2$  setzt nämlich plötzlich zwischen  $\lambda = 4078$  und  $\lambda = 3650$  ein, und zwar in dem Sinne, dass bei Bestrahlung mit  $\lambda = 4078$  die Quantenausbeute nur unvollkommen, mit noch grösseren Wellenlängen Null ist, bei Bestrahlung mit  $\lambda = 3650$  der Quantennutzeffekt aber 2 wird und es auch bei noch kürzeren Wellenlängen bleibt, d. h. auf jedes absorbierte Quant entstehen zwei Moleküle  $NO$ . Dass wenig oberhalb von  $\lambda = 3650$  nun tatsächlich eine Zersetzung

<sup>1)</sup> R. G. W. NORRISH, J. chem. Soc. London 1927, 761. 1929, 1159, 1604.

von  $NO_2$  eingetreten ist, geht aus weiteren Versuchen des Verfassers klar und eindeutig hervor, indem er zeigt, dass mit dieser Wellenlänge ( $\lambda = 3650$ ) das  $NO_2$ -Spektrum nicht mehr in Fluorescenz erhalten werden kann, wohl aber bei der Bestrahlung mit längeren Wellen. Das  $NO_2$ -Molekül ist also als solches verschwunden und wir haben deshalb bei rund  $\lambda = 3700$  entsprechend 77 kcal/Mol die Bandenkonvergenzstelle zu vermuten. Die unvollkommene Quantenausbeute bei  $\lambda = 4058$  ist dann zwanglos auf die Tatsache zurückzuführen, dass stets ein gewisser Prozentsatz der  $NO_2$ -Moleküle in höheren Anregungszuständen der Kernschwingung sich befindet und demzufolge einer kleineren Energie zur Dissoziation bedarf. Der wirkliche Vorgang der Dissoziation ist aber noch etwas komplizierter. Ich habe nämlich das Absorptionsspektrum vom  $NO_2$  in dieser fraglichen Gegend

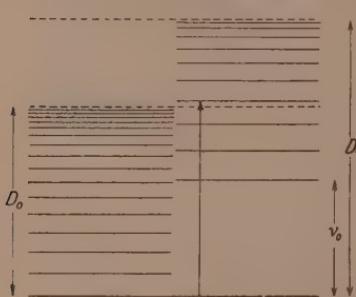


Fig. 2.

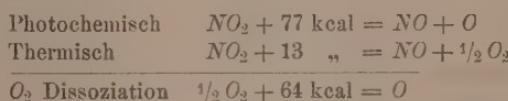
untersucht und gefunden, dass hier keineswegs eine Konvergenzstelle der Banden im üblichen Sinne mit daran anschliessendem Kontinuum (etwa wie beim bekannten Beispiel des Jods) vorhanden ist, sondern die Banden erstreckten sich noch weiter in das Ultraviolette herein, aber gerade in dieser Gegend zwischen  $\lambda 3700$  und  $\lambda 3800$  werden die Banden diffus, d. h. wir finden hier den von HENRI<sup>1)</sup> entdeckten

Zustand der Prädissoziation. Hier sind die Moleküle zwar noch als angeregte Moleküle anzusehen, sie neigen aber sehr leicht zum Zerfall und zerfallen infolge eines sogenannten Resonanzeffekts auch tatsächlich recht häufig. Der Vorgang wird an Hand der Fig. 2 sofort klar: Durch Absorption der betreffenden Wellenlänge werden zunächst die Elektronenenergie und die verschiedenen Kernschwingungszustände angeregt. An der Stelle aber, wo diese Anregungsenergie mit der Bandenkonvergenzstelle des Grundzustands zusammenfällt, haben wir die typischen Eigenschaften der Prädissoziation zu erwarten; leichter Zerfall der Moleküle (AUGER-Prozesse) durch Resonanzeffekt. Diffus-, d. h. Strukturloswerden der Banden, Verlust der Fähigkeit, das übrige Spektrum in Fluorescenz zu erzeugen und anderes. Die Wellenlänge, bei der all dieses eintritt, legt also die

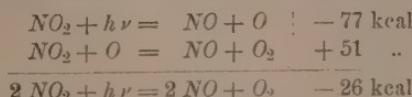
<sup>1)</sup> V. HENRI, Structure des molécules. Paris 1925.

Konvergenzstelle des Grundzustands fest. NORRISH hatte daher insoweit recht, als er primär angeregte Moleküle für die Reaktion verantwortlich machte, doch dürfte sich ein merklicher Zerfall des prädissozierten Moleküls sofort daran anschliessen<sup>1)</sup>.

Nach den obigen Ausführungen können die hierbei entstehenden Zersetzungspprodukte aber nur  $NO$  und  $O$  sein, allerdings eventuell wieder in irgendeinem angeregten Elektronenzustand. In diesem Falle lässt es sich aber leicht entscheiden, ob dies der Fall ist. Der Grundzustand des  $NO$ -Moleküls<sup>2)</sup> ist bekanntlich ein  $^2\Pi$ -Term, der nächsthöhere Term ( $^2\Sigma$ ) erfordert aber bereits 113 kcal und scheidet damit aus, da die Anregungsenergie die Zersetzungenergie übersteigen würde. Ebenso scheidet ein Anregungszustand des  $O$ -Atoms aus, denn auch hier würden sich unwahrscheinliche Werte für die Dissoziationsenergien von  $NO_2$  und besonders von  $O_2$  ergeben. Letztere berechnet sich nämlich leicht aus der photochemischen Zersetzung und der Wärmetönung der thermischen Zersetzung von  $NO_2$  in  $NO$  und  $O_2$ , die wiederholt zu 13·0 kcal bestimmt worden ist<sup>3)</sup>. Die beiden Reaktionsgleichungen lauten:



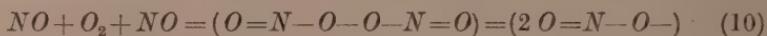
Die Subtraktion der einen Gleichung von der anderen liefert also sofort die Dissoziationsenergie des Sauerstoffs mit einer Genauigkeit von einigen Kilogrammcalorien. Die photochemische  $NO_2$ -Reaktion geht dann nach eingetretenem Zerfall des  $NO_2$ -Moleküls so weiter, dass das entstehende  $O$ -Atom sehr bald ein anderes  $NO_2$ -Molekül treffen und dieses nach dem Schema der Gleichung (2) mit positiver Wärmetönung ebenfalls in  $NO$  und  $O_2$  zersetzen wird. Es entstehen also in der Tat auf jedes absorbierte Lichtquant zwei Moleküle  $NO$ :



Aus der Grösse der Spaltungsenergie des Sauerstoffs vom  $NO$  hatte ich nun bereits auf die Struktur  $O-N-O$  geschlossen. Sie

<sup>1)</sup> Ähnliche Erscheinungen sind beobachtet worden beim Ammoniak (K. F. BONHOEFFER und L. FARKAS, Z. physikal. Ch. **134**, 337, 1929) und beim Schwefel (R. ROSEN, Z. Physik **52**, 16, 1929). <sup>2)</sup> MARIA GUILLERY, Z. Physik **42**, 121, 1922. <sup>3)</sup> M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **100**, 68, 1922.

findet ihre Stütze aber noch durch folgende Reaktionsvorgänge: Die sogenannte Dunkelreaktion, d. h. die Rückbildung des  $NO_2$  aus  $NO$  und  $O_2$ , erfolgt — wie hinreichend bekannt — bereits bei tiefen Temperaturen und zwar ohne Aktivierungswärme. Es dürfte sich also nur um eine einfache Additionsreaktion handeln, denn die zur Verfügung stehenden Energien reichen nicht aus, eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls vorzunehmen oder den Stickstoff von dreiwertigen in fünfwertigen umzuwandeln, wie es notwendig wäre, wenn man eine Strukturformel wie  $-N\begin{smallmatrix} O \\ \swarrow \\ O \end{smallmatrix}$  und direkte Bildung des  $NO_2$  aus  $NO$  und  $O_2$  annehmen wollte. Die Bildung muss demnach über den Umweg der  $N_2O_4$ -Bildung und nachfolgenden Zersetzung desselben nach dem Schema:



erfolgen, einer Additionsreaktion, die durchaus möglich ist, da sowohl  $NO$  als auch  $O_2$  freie Valenzen hat (letzteres zwei).

An weiteren Argumenten für die Struktur  $O=N-O-$  sind noch zu nennen: die Bildung und Zersetzung des  $N_2O_3$  bei tiefer Temperatur in  $NO$  und  $NO_2$ , die leichte Zersetzbartigkeit fünfwertiger Stickstoffverbindungen, d. h. die Schwierigkeit, fünfwertigen Stickstoff in einfachen Verbindungen gasförmig zu bekommen ( $-NH_4$ ,  $N_2O_5$ ), die Tatsache, dass, wenn  $N_2O_4$  die Struktur eines Dinitrokörpers hätte, deshalb auch das Dioxyd  $ON-NO$  leicht nachweisbar sein müsste, überhaupt die Schwierigkeit, Stickstoffatome in einer einfachen Additionsreaktion direkt miteinander zu verbinden (Hydrazinbildung  $H_2N-NH_2$  auf indirektem Wege).

Ich möchte diese Ausführungen nicht schliessen, bevor nicht noch einer spektroskopisch allgemein bekannten Tatsache Erwähnung getan ist, deren Deutung ganz im Sinne der obigen Überlegungen zu suchen ist. Ich meine die überaus grosse Empfindlichkeit bestimmter Bandenspektren, die bei fast jeder Anregungsbedingung erscheinen, auch wenn nur Spuren der betreffenden Moleküle vorhanden sind. Zu erwähnen sind hier vor allem die Spektren der drei Moleküle  $CO$ ,  $CN$  und  $N_2$ , die von ihrer günstigen spektralen Lage abgesehen, wohl nur deshalb so leicht erscheinen, weil gerade diese Moleküle die grössten bisher bekannt gewordenen Trennungsarbeiten (rund 210 kcal) aufweisen. Da bei den üblichen Erzeugungsbedingungen von Emissionspektren bereits vorher ein weitgehender Abbau und Zerfall der ein-

gefährten Verbindungen stattgefunden hat, so müssen — wenn man Gleichung (2) allgemein als Wegweiser für derartige Abbauprozesse nimmt — schliesslich diejenigen Moleküle bzw. ihre Bestandteile übrigbleiben, die die grössten Trennungsarbeiten aufweisen, also Moleküle mit etwa 200 kcal Trennungsenergie. So bleibt denn das *CO*-Spektrum ein sehr empfindliches Reagens auf organische Substanz, *CN* und *N<sub>2</sub>* auf Stickstoff, und nur wenn Wasserstoff in ganz erheblichem Überschuss vorhanden ist, treten an Stelle des *CO*-Spektrums die eingangs erwähnten SWAN-Banden, ferner die *CH*- und die *OH*-Banden, während sich die Spektren des *CN* und eventuell auch des *N<sub>2</sub>* nur schwer unterdrücken lassen, Erscheinungen, die auf Grund obiger Überlegungen durchaus verständlich erscheinen.

Bonn, den 3. Dezember 1929.

# Der Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung von Gasgemischen.

Von

**Gerhard Jung und Hans Schmick<sup>1)</sup>.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 30.)

Die Viscosität eines binären Gasgemisches ist bestimmt durch den (vom Massenverhältnis abhängigen) Persistenzfaktor und die mittlere freie Weglänge. Untersucht man Gemische von Gasen, deren Moleküle ähnliche Massen haben, so tritt der Einfluss der Persistenz zurück gegen den Einfluss der molekularen Anziehungs Kräfte, welche ihrerseits die mittlere freie Weglänge modifizieren. Da die potentielle Energie beim Zusammenstoss zweier Moleküle verschiedener elektrischer Symmetrie erheblich unter dem geometrischen Mittel der für die einzelnen Gasarten charakteristischen potentiellen Energien liegt, ist die mittlere freie Weglänge und damit die innere Reibung eines Gasgemisches grösser, als man sie nach der linearen Mischungsregel errechnen würde. Messungen der Viscositäten von Gemischen der Art Dipol—Nichtdipol und der Art Nichtdipol—Nichtdipol bestätigen diese Folgerung. Experimentell wird die innere Reibung der Gemische  $HCl$ —Luft,  $HCl$ — $CO_2$ ,  $NH_3$ —Luft,  $CO_2$ —Luft,  $H_2S$ —Luft,  $CH_4$ — $NH_3$  und  $CO_2$ — $SO_2$  bestimmt.

Die Frage nach der Natur der Kräfte zwischen neutralen Molekülen, die man allgemein als VAN DER WAALSSCHE Kräfte bezeichnet, kann noch immer trotz vieler darauf gerichteter Bemühungen experimenteller und theoretischer Art nicht als vollständig beantwortet gelten. Immerhin haben die Arbeiten von P. DEBYE, W. H. KEESE u. a. dargetan, dass es prinzipiell möglich ist, die VAN DER WAALSSCHE Anziehung aus elektrostatischen Kräften angenähert zu berechnen. Praktisch erwachsen aber der Aufstellung einer Zustandsgleichung grosse Schwierigkeiten, die sich offensichtlich noch mehren, wenn man Gemische zweier Stoffe zu behandeln versucht. Daher ist wiederholt versucht worden, auf andere Weise das Problem der gegenseitigen Kraftwirkung zwischen Molekülen gleicher oder verschiedener Art zu lösen. In erster Linie ist es das Studium der Wärmeleitfähigkeit, der inneren Reibung und der Diffusion, das uns einen Einblick in die zwischenmolekularen Wirkungen tun lässt. So ist schon vor langer Zeit erkannt worden, dass die innere Reibung eines Gases eine Tem-

---

<sup>1)</sup> Herr Dr. HANS SCHMICK starb im Februar 1929. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit lagen damals zum grösseren Teil schon vor.

peraturabhängigkeit zeigt, die auf eine Zunahme der freien Weglänge mit der Temperatur zurückgeführt werden kann. Die Deutung dieses Resultats ist nach der heute wohl allgemein anerkannten Ansicht von SUTHERLAND darin zu suchen, dass zwischen den Molekülen wirkende Anziehungskräfte bei tieferen Temperaturen schon auf grössere Entfernung wirken als bei hohen. Da sich die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von Gasen im allgemeinen gut durch die von SUTHERLAND entwickelte Formel darstellen lässt, können Reibungsversuche mit Gasen zur Bestimmung der Attraktionsgrösse  $C$ , der „SUTHERLANDSchen Konstante“, dienen. Die Grösse  $C$  misst die gegenseitige potentielle Energie im Augenblick des Zusammenstosses.

Neben der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit scheint vor allem auch die Untersuchung von Gemischen zweier Gase geeignet zu sein, tieferen Einblick in die Wechselwirkung von Molekülen zu gewinnen. Zu der Wechselwirkung der Moleküle des Gases 1 und der des Gases 2 untereinander treten dann noch die Wirkungen von Molekülen 1 auf Moleküle 2. Im ganzen müssen also drei SUTHERLANDSche Konstanten auftreten,  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_{12}$ . Die vorliegende Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, eine Beziehung zwischen den Grössen  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_{12}$  experimentell zu untersuchen, die in früheren Arbeiten entwickelt worden war<sup>1)</sup>.

Versuche von H. GRÜSS und H. SCHMICK über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 20° und 80 C ergaben auffallende Abweichungen von der Mischungsregel<sup>2)</sup>. Um eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten zu finden, untersuchte der eine von uns [H. SCHMICK<sup>3)</sup>] die zwischen Dipolen und Quadrupolen in Gasgemischen wirkenden Anziehungskräfte und deren Einfluss auf die gaskinetischen Stosszahlen mit dem Ergebnis, dass bei Mischungen von Gasen ungleicher elektrischer Symmetrie Abweichungen der beobachteten Art zu erwarten sind. Ein analoger Effekt lässt sich daher für die innere Reibung von Gasgemischen vorhersehen. Es liegt in der Literatur schon eine Reihe von Beobachtungen über die Viscositäten von Gasgemischen vor. Die

<sup>1)</sup> In engem Zusammenhang mit der Beziehung zwischen den Grössen  $C$  steht die zwischen den VAN DER WAALSSchen Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_{12}$ . Wir gehen am Schluss der Arbeit darauf noch kurz ein. <sup>2)</sup> H. GRÜSS und H. SCHMICK, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **7**, 1, 202, 1928. <sup>3)</sup> H. GRÜSS und H. SCHMICK, loc. cit., H. SCHMICK, Physikal. Z. **29**, 633, 1928.

Fig. 1, 2 und 3 veranschaulichen einige Beispiele, und zwar die Messungen bei der Mischungsreihe Sauerstoff—Stickstoff<sup>1)</sup>, Kohlensäure—Wasserstoff<sup>2)</sup> und Äthylen—Ammoniak<sup>3)</sup>. Während die Reibungswerte der Gemische  $O_2-N_2$  auf der geraden Verbindungslienie der Reibungen der Komponenten liegen, zeigt die Mischungscharakteristik bei Äthylen— $NH_3$  und bei  $CO_2-H_2$  ein Maximum. Im folgenden soll diskutiert werden, welche Einflüsse ein Abweichen von der linearen

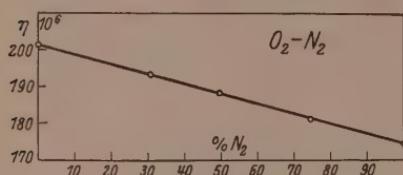


Fig. 1.

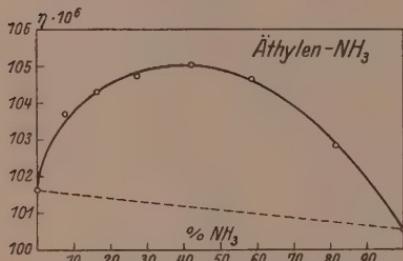


Fig. 3.

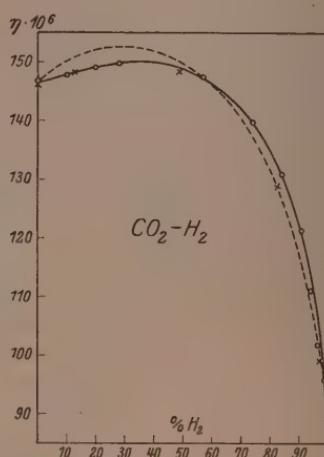


Fig. 2.

Mischungsregel bewirken, und an Hand neuen experimentellen Materials der Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung der Gemische verfolgt werden.

### I. Theorie der Viscosität von Gasgemischen.

Die innere Reibung  $\eta$  von Mischungen zweier Gase 1 und 2 kann allgemein in zwei Summanden zerlegt werden:

$$\eta = k n_1 m_1 u_1 \lambda'_1 f'_1 + k n_2 m_2 u_2 \lambda'_2 f'_2. \quad (1)$$

Der Index 1 bezieht sich auf das Gas 1, Index 2 auf das Gas 2.  $n$  sind die Molekülzahlen,  $m$  die Massen,  $u$  die mittleren Geschwindigkeiten,  $\lambda'$  die für das Gasgemisch gültigen mittleren freien Weg-

<sup>1)</sup> F. KLEINT, Diss. Halle 1904. Verh. physikal. Ges. **7**, 146. 1905. <sup>2)</sup> Die ausgezogene Kurve gibt die Messungen von PULUJ (Wied. Ann. **1**, 298. 1877), bezeichnet mit  $\circ$ , und von BREITENBACH (Ann. Physik **5**, 166. 1901), bezeichnet mit  $\times$ , wieder. <sup>3)</sup> E. THOMSEN, Ann. Physik **36**, 815. 1911.

längen,  $f'$  die Persistenzfaktoren nach JEANS-KUENEN<sup>1)</sup>, die vom Mischungsverhältnis abhängen. Bestehen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, so gelten für die mittleren freien Weglängen die bekannten Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \lambda'_1 &= \frac{1}{\pi(n_1 s_1^2 V 2 \gamma_1 + n_2 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \gamma_{12})}, \\ \lambda'_2 &= \frac{1}{\pi(n_2 s_2^2 V 2 \gamma_2 + n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \gamma_{12})}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Darin bedeuten  $s_1$  und  $s_2$  die Moleküldurchmesser,  $\sigma$  ist eine Abkürzung für  $\frac{1}{2}(s_1 + s_2)$ , die Größen  $\gamma$  sind die SUTHERLANDSchen Faktoren, welche die Anziehungskräfte messen, und zwar ist

$$\gamma_1 = 1 + \frac{C_1}{T}; \quad \gamma_2 = 1 + \frac{C_2}{T}; \quad \gamma_{12} = 1 + \frac{C_{12}}{T}. \quad (3)$$

$C_1$  ist proportional der potentiellen Energie zweier sich berührender Moleküle des Gases 1. Analog gilt  $C_2$  für Stöße der Moleküle der Sorte 2 untereinander und  $C_{12}$  für Zusammenstöße eines Moleküls der Sorte 1 mit einem Molekül der Sorte 2. (Die SUTHERLANDSchen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  ergeben sich z. B. direkt aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Einzelgase). Wenn nun  $C_1$  und  $C_2$  sich aus der Vorstellung elektrostatischer Anziehungs Kräfte zwischen den Molekülen berechnen lassen, so muss dies auch für  $C_{12}$  möglich sein, mit anderen Worten, es muss sich eine Beziehung zwischen  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_{12}$  finden lassen. Die Auffindung dieses Zusammenhangs ist für die Deutung des Verhaltens der Gasmischungen von wesentlicher Bedeutung<sup>2)</sup>. Die Berechnung ist weiter unten skizziert.

Die in (1) auftretenden Persistenzfaktoren  $f'_1$  und  $f'_2$  sind komplizierte Funktionen der Massen  $m_1$  und  $m_2$  der Moleküle, der mittleren freien Weglängen  $\lambda'_1$  und  $\lambda'_2$  der beiden Gase in der Mischung, der Durchmesser  $s_1$  und  $s_2$  sowie der Größen  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_{12}$ . Es ist

$$f'_1 = \frac{0.797}{1 - \frac{1}{2} \pi n_1 s_1^2 V 2 \gamma_1 \lambda'_1 0.406 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \pi n_2 \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \gamma_{12} \lambda'_1 \theta_1}, \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. P. KUENEN, Die Eigenschaften der Gase, S. 111. Leipzig 1919. Sowie J. H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, S. 331ff. Braunschweig 1926.

<sup>2)</sup> Über Beziehungen zu den VAN DER WAALSSchen Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_{12}$  siehe weiter unten.

wo  $\Theta_1$  die Persistenz der Geschwindigkeit eines Moleküls 1 beim Zusammenstoss mit einem Molekül 2 ist, die formelmässig wiedergegeben wird durch

$$\Theta_1 = \frac{m_1}{2(m_1 + m_2)} + \frac{1}{4} \frac{m_1^2}{m_2^{1/2}(m_1 + m_2)^{3/2}} \lg \frac{\sqrt{m_1 + m_2} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2} - \sqrt{m_2}}. \quad (5)$$

$\theta'_2$  und  $\Theta_2$  findet man durch Vertauschen der Indices in den Formeln (4) und (5). Die Persistenz der Geschwindigkeit ist also nur vom Massenverhältnis  $\frac{m_2}{m_1}$  abhängig. Den Zusammenhang zwischen  $\frac{m_2}{m_1}$  und  $\Theta_1$  gibt die Tabelle im Anhang wieder. Bei  $m_2 = m_1$  ist  $\Theta_1 = 0.405$ , bei  $\frac{m_2}{m_1} = \infty$  ist  $\Theta_1 = 0$  und bei  $\frac{m_2}{m_1} = 0$  ist  $\Theta_1 = 1$ .

Glücklicherweise lassen sich die komplizierten Formeln (1) bis (5) vereinfachen. Führt man nämlich die Reibungskoeffizienten der Einzelgase  $\eta_1$  und  $\eta_2$  ein:

$$\eta_1 = \frac{k m_1 u_1}{\pi s_1^2 \sqrt{2} \gamma_1} \quad \text{bzw.} \quad \eta_2 = \frac{k m_2 u_2}{\pi s_2^2 \sqrt{2} \gamma_2},$$

so erhält man aus (1) bis (5)

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{n_2}{n_1} A_1} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{n_1}{n_2} A_2}, \quad (6)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \left( \frac{\sigma}{s_1} \right)^2 \frac{1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \Theta_1}{0.797} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_2}} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_1}, \\ A_2 &= \left( \frac{\sigma}{s_2} \right)^2 \frac{1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Theta_2}{0.797} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_1}} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_2}. \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Formel (6) ist schon mehrfach angewandt worden. Sie enthält in den Grössen  $A_1$  und  $A_2$  die Durchmesser, Massen und Anziehungskräfte der Moleküle.

Der Einfluss von  $A_1$  und  $A_2$  auf die Mischungscharakteristik lässt sich am besten übersehen, wenn man die inneren Reibungen der Komponenten gleichsetzt:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Dann ist

$$\eta = \eta_1 \left( \frac{1}{1 + \frac{n_2}{n_1} A_1} + \frac{1}{1 + \frac{n_1}{n_2} A_2} \right). \quad (7)$$

Um das Verhalten der Mischungen zu erkennen, genügt es zu wissen, ob das  $\eta$  der Mischungen grösser oder kleiner ist als  $\eta_1$ . Wenn man die Abweichung des Mischungs- $\eta$  von  $\eta_1$  mit  $\alpha\eta_1$  bezeichnet:

$$\eta = \eta_1(1 + \alpha), \quad (8)$$

so ist also festzustellen, ob  $\alpha > 0$  oder  $\alpha < 0$  ist. Im Falle  $\alpha > 0$  liegt ein Maximum, im Falle  $\alpha < 0$  ein Minimum der Mischungscharakteristik vor. Einsetzen von (8) in (7) ergibt für  $\alpha$  den Wert

$$\alpha = \frac{1 - A_1 A_2}{1 + \frac{n_2}{n_1} A_1 + \frac{n_1}{n_2} A_2 + A_1 A_2}$$

Da sowohl  $A_1 A_2$  wie auch der Nenner des Bruches positiv sind, wird<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha > 0 \text{ (Maximum), wenn } A_1 A_2 < 1, \\ \alpha < 0 \text{ (Minimum), wenn } A_1 A_2 > 1, \\ \alpha = 0 \text{ (geradliniger Verlauf), wenn } A_1 A_2 = 1. \end{array} \right\} \quad (9)$$

Wir wollen nun die in  $A_1$  und  $A_2$  enthaltenen Einflüsse der Massen und der Anziehungskräfte — und zwar getrennt voneinander — diskutieren. Von der Erörterung des Einflusses der Moleküldurchmesser sehen wir ab, weil wir im folgenden nur solche Moleküle in Betracht ziehen, deren Radien nach unserer bisherigen Kenntnis nicht allzu sehr voneinander verschieden sind.

1. Fall: Die Massen der Moleküle 1 und 2 sind gleich, die Anziehungskräfte und damit die SUTHERLANDSCHEN Grössen  $C$  gleich Null. Dann ist  $\gamma_1 = 1$  und  $A_1 = A_2 = 1$ , also

$$\eta = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \eta_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \eta_2, \quad (10)$$

d. h. die Mischungscharakteristik ist geradlinig.

2. Fall: Die Massen  $m_1$  und  $m_2$  sind verschieden, die Anziehungskräfte sind Null. Dann sind in (6a) die Grössen  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_{12}$  gleich 1 und  $A_1$  und  $A_2$  sind lediglich durch das Massenverhältnis  $\frac{m_2}{m_1}$  bestimmt. Rechnet man für das Gemisch  $CO_2-H_2$ , also  $m_1 = 44$ ,  $m_2 = 2$  die Grössen  $A_1$  und  $A_2$  nach (6a) aus, so erhält man  $A_1 = 0.419$  und  $A_2 = 0.906$ . Legt man dann die Werte  $\eta_1 = 1468$  und

<sup>1)</sup> Im allgemeineren Falle  $\gamma_1 + \gamma_2$  geben die Ungleichungen (9) die Bedingungen für das Auftreten eines relativen Maximums oder Minimums.

$\eta_2 = 893$  zugrunde, so erhält man den Verlauf der Mischungscharakteristik, der in Fig. 2 gestrichelt eingetragen ist. Man sieht, dass die Berücksichtigung der Persistenz den Verlauf der Reibungskurve wenigstens qualitativ sehr gut wiedergibt. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Durchmesser der Moleküle  $\frac{s_1}{s_2}$  (innerhalb plausibler Grenzen) könnte eine noch bessere Übereinstimmung zwischen der berechneten und beobachteten Kurve erzielt werden. Mit voller Sicherheit kann man also den Schluss ziehen, dass im vorliegenden Falle das Auftreten des Maximums zum weitaus überwiegenden Teil auf den Einfluss des Massenverhältnisses zurückgeführt werden muss.

3. Fall: Die Massen  $m_1$  und  $m_2$  sind einander gleich, es bestehen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen. Dann sind die  $C > 0$  und daher die Größen  $\gamma > 1$ . Damit wird die Bedingung für das Auftreten eines Maximums

$$\gamma_{12} < \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}. \quad (11)$$

Das ist z. B. der Fall, wenn zwischen den Molekülen NEWTONSche Massenanziehung besteht, weil dann für die Größen  $C$ , welche der potentiellen Energie zweier Moleküle bei Berührung proportional sind, die Gleichung gilt:

$$C_{12} = \sqrt{C_1 \cdot C_2}. \quad (12)$$

Für die Mischung Luft—Ammoniak ergibt sich z. B. mit  $C_1 = 117$  (Luft),  $C_2 = 353$  (Ammoniak)  $C_{12} = 203$ . Rechnet man für diese Werte  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_{12}$  aus und setzt die erhaltenen Größen in die Gleichungen für  $A_1$  und  $A_2$  ein, so erhält man eine Abweichung von 1·8% von der linearen Mischungsregel. Wie wir später zeigen werden, ist die Abweichung von der Mischungsregel in Wahrheit aber beträchtlich grösser (mehr als 6%, vgl. Fig. 12).

Es ist daher angezeigt, die potentiellen Energien zweier Moleküle im Augenblick des Zusammenstosses zu berechnen, wenn man die Moleküle ansieht als Kugeln mit verschiedenartiger elektrischer Symmetrie. Die Berechnung dieser Größen, die schon an anderer Stelle mitgeteilt ist<sup>1)</sup>, ergab für die mittlere gegenseitige potentielle Energie beim Zusammenstoss zweier Dipole  $E_{d_1 d_2}$ , zweier Quadrupole  $E_{q_1 q_2}$  und eines Dipols mit einem Quadrupol  $E_{d_1 q_2}$  nach Mittelung über sämtliche gegenseitigen Lagen der Moleküle zueinander:

<sup>1)</sup> H. SCHMICK, Physikal. Z. 29, 638ff. 1928.

$$\left. \begin{aligned} \overline{E_{d_1 d_2}} &= -\frac{2}{3 \sigma^6} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT}, \\ \overline{E_{q_1 q_2}} &= -\frac{14}{5 \sigma^{10}} \cdot \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2}{kT}, \\ \overline{E_{dq}} &= -\frac{1}{\sigma^8} \cdot \frac{\mu^2 \lambda^2}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Dabei bedeuten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die elektrischen Momente<sup>1)</sup> der Dipole  $d_1$  und  $d_2$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Quadrupolmomente der beiden Quadrupole  $q_1$  und  $q_2$ .  $k$  ist die BOLTZMANNSCHE Konstante. Für Zusammenstöße zweier gleicher Dipole und gleicher Quadrupole untereinander ist

$$\overline{E_{dd}} = -\frac{2}{3 \sigma^6} \frac{\mu^4}{kT}; \quad \overline{E_{qq}} = -\frac{14}{5 \sigma^{10}} \frac{\lambda^4}{kT}. \quad (14)$$

Vergleicht man damit das Resultat für  $\overline{E_{dq}}$ , so sieht man, dass

$$\overline{E_{dq}} = 0.733 \sqrt{\overline{E_{dd}} \cdot \overline{E_{qq}}}. \quad (15)$$

Die Anziehungskräfte beim Zusammenstoss zweier Moleküle verschiedener elektrischer Symmetrie liegen also erheblich unter dem geometrischen Mittel. Da  $E_{dq}$  proportional  $k \cdot C_{dq}$  ist (sowohl  $\frac{E}{kT}$  wie  $\frac{C}{T}$  stellen das Verhältnis der potentiellen zur kinetischen Energie dar), folgt aus (15) für die SUTHERLANDSCHEN Konstanten  $C$ :

$$C_{12} = 0.733 \sqrt{C_1 C_2}, \quad (16)$$

wenn das Molekül 1 ein Dipol, das Molekül 2 ein Quadrupol ist. In diesem Falle muss die freie Weglänge im Gemisch und damit nach (1) die innere Reibung des Gemisches vergrössert werden gegenüber der inneren Reibung, wie man sie aus der Mischungsregel berechnet.

Die Prüfung der vorstehenden Überlegung ist dann besonders einfach, wenn man ein Gasgemisch auswählt, bei dem 1. die Massen der beiden Gase möglichst gleich sind (um den Einfluss der Persistenz zurücktreten zu lassen), 2. die inneren Reibungen der beiden Komponenten möglichst einander gleich sind (weil dann nicht nur ein relatives, sondern ein absolutes Maximum auftritt). In der Literatur ist nur ein einziger Fall beschrieben, bei dem diese Bedingungen erfüllt sind: die Mischungen Äthylen—Ammoniak (Fig. 3). Die Kurve zeigt ein Maximum von fast 4% Abweichung.

<sup>1)</sup> In den früheren Mitteilungen (loc. cit.) waren die Dipolmomente mit  $\lambda$  und die Quadrupolmomente mit  $\mu$  bezeichnet. Dem allgemeinen Gebrauch in der Bezeichnung der Dipolmomente folgend, haben wir die Bezeichnungen hier vertauscht.

## II. Messungen der inneren Reibung von Gasgemischen.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass der von RANKINE<sup>1)</sup> beschriebene einfache Apparat unseren Anforderungen an die Genauigkeit nicht genügte, wurden alle Bestimmungen mit der von M. TRAUTZ und W. WEIZEL<sup>2)</sup> angegebenen Anordnung ausgeführt. Dieser Apparat, der in Fig. 4 zusammen mit der Fülleinrichtung schematisch dargestellt ist, hat sich ganz ausgezeichnet bewährt. M. TRAUTZ hat die Arbeitsweise ausführlich beschrieben und die möglichen Fehlerquellen und deren Einfluss auf die Messungen ausgiebig erörtert. Es genügen daher hier wenige Angaben über die Benutzung des Apparats. Zur Messung gelangt die Zeit, die ein in der Kugel  $K_1$  über Quecksilber

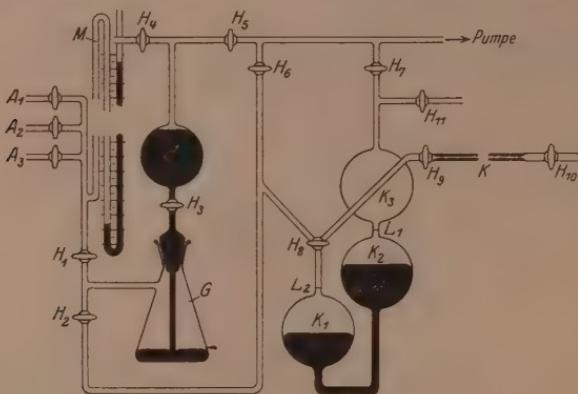


Fig. 4.

abgesperrtes, gemessenes Gasvolumen braucht, um durch ( $H_8$ ,  $H_9$  und) die Kapillare  $K$  in die Atmosphäre auszuströmen. Zu diesem Zweck wird zuvor das Quecksilber durch den Druck des in  $K_1$  befindlichen Gases in die Kugeln  $K_2$  und  $K_3$  hineingedrückt, wobei der Hahn  $H_{11}$  gegen die äussere Atmosphäre offensteht. Durch Öffnen der Hähne  $H_8$ ,  $H_9$  und  $H_{10}$  fällt dann das Quecksilber in  $K_3$  und steigt in  $K_1$ . Ge-messen wird die Zeit, welche verstreicht zwischen dem Passieren des oberen Meniscus bei  $L_1$  und dem Passieren des unteren Meniscus bei  $L_2$ . Die Zeiten wurden mit einer  $\frac{1}{5}$ -Sekunden-Stoppuhr gemessen. Der Apparat war, um Gasreste von vorhergehenden Messungen schnell beseitigen zu können, an eine Vakuumpumpe angeschmolzen. Die

<sup>1)</sup> RANKINE, Physikal. Z. 11, 497, 745. 1910.  
<sup>2)</sup> M. TRAUTZ und W. WEIZEL,  
Ann. Physik (4) 78, 311. 1925.

einzelnen Gase werden bei  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  in die zuvor evakuierte Füllapparatur eingelassen. Die Füllung geschieht in folgender Weise: Nach dem Evakuieren wird von  $A_1$  aus das Gas 1 in das Gasometer  $G$  eingelassen, der Druck am Manometer  $M$  abgelesen und nach der Ablesung  $H_1$  geschlossen. Das in dem Gasometer eingeschlossene Gas drückt bei der Füllung das Sperrquecksilber durch den Hahn  $H_3$  in die Vorratskugel. Der Hahn  $H_3$  wird dann geschlossen. Nachdem darauf die Reste des Gases 1 zwischen Hahn  $A_1$ , Manometer und Hahn  $H_1$  durch eine (nicht gezeichnete) Vakuumleitung abgepumpt sind, wird von  $A_2$  aus das Gas 2 durch  $H_1$  in das Gasometer geleitet, bis der gewünschte Druck (Atmosphärendruck) erreicht ist, der wieder am Manometer abgelesen wird. Dann wird  $H_1$  geschlossen und das in  $G$  abgesperrte Gasgemisch bleibt einige Zeit sich selber überlassen, um gute Durchmischung zu gewährleisten. Dann lässt man das Gemisch (bei geschlossenem  $H_{10}$ ) durch  $H_2$  und  $H_3$  in die Kugel  $K_1$  strömen. Den zum Heben des Quecksilbers im TRAUTZ-Apparat nötigen Druck erreicht man durch Öffnen von  $H_4$  gegen die Atmosphäre und Öffnen von  $H_3$ . Das Quecksilber des Gasometers drückt dann das Quecksilber im TRAUTZ-Apparat hoch, während  $H_{11}$  gegen Atmosphäre geöffnet ist. Damit ist die Beschickung des Reibungsapparats mit dem Gasgemisch beendet.

Die verwendeten Gase wurden in folgender Weise hergestellt bzw. gereinigt:

**Ammoniak:** Bei einem Teil der Versuche wurde Ammoniak aus der Bombe entnommen und dann über wasserfreiem Bariumoxyd, Kaliumhydroxyd und Natriumdraht getrocknet. Später entwickelten wir das Gas durch Erhitzen von reinstem Ammoniumchlorid mit gebranntem Kalk (aus Marmor hergestellt) und trockneten es dann wie vorher.

**Kohlensäure:** Die Kohlensäure wurde in üblicher Weise aus Marmor und Salzsäure hergestellt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Luft aus der Salzsäure mit  $CO_2$  verdrängt war. Das Gas passierte dann ein U-Rohr mit Natriumbicarbonat zur Entfernung der Salzsäuredämpfe und dann zur Trocknung eine Spiralwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure.

**Salzsäure:** Der durch Zutropfen von reinster Salzsäure ( $D = 1.19$ ) zu reiner konzentrierter Schwefelsäure entwickelte Chlorwasserstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

**Schwefeldioxyd:** Das durch Erhitzen von Kupferspänen mit konzentrierter Schwefelsäure (bei Gegenwart von Quecksilber) er-

haltene Gas wurde mit Wasser gewaschen, mit Chromoacetatlösung von Sauerstoffspuren, mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd von Wasserdampf befreit.

**Schwefelwasserstoff:** Der Schwefelwasserstoff wurde durch Zutropfen von Salzsäure zu reinem Calciumsulfid in einem zuvor evakuierten Kolben entwickelt. Der Sauerstoff wurde durch Chromoacetat und Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff durch konzentrierte Kaliumhydrosulfidlösung und dann durch festes Hydrosulfid entfernt. Zur Trocknung diente Calciumchlorid.

**Methan:** Durch Zugeben von Aluminiumcarbid zu Wasser wurde eine grössere Menge Rohgas entwickelt, dieses mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung und Schwefelsäure gewaschen und dann in einem Gasometer gesammelt. Vor Gebrauch wurde der noch vorhandene Wasserstoff durch partielle Verbrennung über Kupferoxyd entfernt, das Gas durch Kalilauge und dann durch Schwefelsäure geleitet.

**Luft:** Die Luft wurde mit Natronkalk, Chlorcalcium und Schwefelsäure gereinigt.

Alle Gasentwicklungsapparaturen waren so eingerichtet, dass ein Gasauspuff vor dem Einlass in die Füllapparatur angeschmolzen war, so dass die Entwicklungsapparaturen gründlich ausgespült werden konnten.

Tabelle 1.

Gas	<i>m</i>	$\eta_0$	<i>C</i>	$1 \cdot 47 \cdot T_s$
Wasserstoff . . . . .	2	841 <sup>1)</sup>	91 <sup>1)</sup>	21
Stickstoff . . . . .	28	1671 <sup>1)</sup>	118 <sup>1)</sup>	114
Sauerstoff . . . . .	32	1931 <sup>1)</sup>	136 <sup>1)</sup>	133
Ammoniak . . . . .	15	926 <sup>2)</sup>	—	353
Methan . . . . .	16	1033 <sup>2)</sup>	198 <sup>4)</sup>	159
Äthylen . . . . .	28	961 <sup>3)</sup>	226 <sup>3)</sup>	278
Luft . . . . .	29	1733 <sup>3)</sup>	119 <sup>3)</sup>	119
Schwefelwasserstoff . . .	34	1175 <sup>4)</sup>	331 <sup>4)</sup>	318
Chlorwasserstoff . . . .	36	1832 <sup>5)</sup>	357 <sup>5)</sup>	276
Kohlensäure . . . . .	44	1388 <sup>3)</sup>	240 <sup>3)</sup> 274 <sup>7)</sup>	285
Schwefeldioxyd . . . . .	64	1183 <sup>2)</sup>	416 <sup>6)</sup>	386

<sup>1)</sup> F. KLEINT, Verh. physikal. Ges. **7**, 146. 1905.    <sup>2)</sup> H. VOGEL, Ann. Physik **43**, 1235. 1914.    <sup>3)</sup> BREITENBACH, Ann. Physik **5**, 166. 1901.    <sup>4)</sup> A. O. RANKINE und C. J. SMITH, Phil. Mag. (6) **42**, 601, 615. 1921.    <sup>5)</sup> H. HARLE, Pr. Roy. Soc. **100**, 440. 1922.    <sup>6)</sup> C. J. SMITH, Phil. Mag. (6) **44**, 289. 1922.    <sup>7)</sup> A. O. RANKINE und C. J. SMITH, Pr. phys. Soc. **34**, 181. 1922 (zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd.).

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Gemische wurde darauf gesehen, dass sowohl die Massen der beiden Komponenten, als auch deren Reibungswerte möglichst gleich sind. Tabelle I gibt eine Übersicht der Werte für die Massen  $m$  (Molekulargewicht), die Viscositäten  $\eta$  (für  $t = 0^\circ \text{ C}$ ) und die SUTHERLANDSchen Konstanten  $C$ . Neben den experimentell bestimmten Konstanten sind auch die aus dem Siedepunkt  $T_s$  nach der angenäherten Beziehung  $C = 1.47 \cdot T_s$  berechneten Werte eingetragen.

Folgende Gemische wurden untersucht: Luft— $\text{CO}_2$ , Luft— $\text{NH}_3$ , Luft— $\text{HCl}$ , Luft— $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ — $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ — $\text{SO}_2$  und  $\text{CH}_4$ — $\text{NH}_3$ .

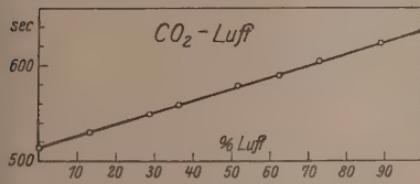


Fig. 5.

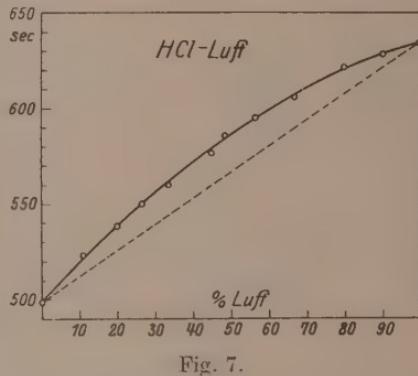


Fig. 7.

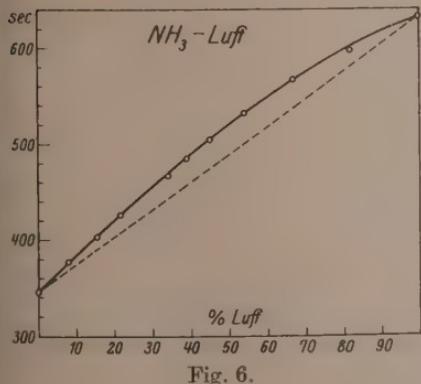


Fig. 6.

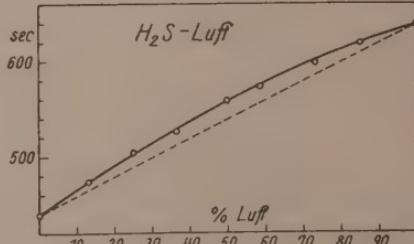


Fig. 8.

Die Fig. 5 bis 11 veranschaulichen die erhaltenen Ergebnisse. Als Abszisse ist die prozentische Zusammensetzung, als Ordinate die Ausflusszeit, also eine der inneren Reibung direkt proportionale Grösse, aufgetragen. Man sieht, dass zum Teil ganz beträchtliche Abweichungen von der linearen Mischungsregel vorliegen. Besonders deutlich treten sie in Erscheinung bei den Mischungen Methan—Ammoniak, hier tritt ein absolutes Maximum auf, ähnlich wie bei den schon von E. THOMSEN beobachteten Gemischen Äthylen—Ammoniak (Fig. 3).

Qualitativ bestätigt sich die Voraussage der oben entwickelten Theorie: Die Gemische von Dipol- und Quadrupolgasen geben positive Abweichungen von der linearen Mischungsregel, Gemische von Quadrupolgasen haben dagegen (da grosse Massenunterschiede nicht vorkommen,

also der Einfluss der Persistenz wegfällt) eine geradlinige Mischungscharakteristik. Die Grösse der prozentischen Abweichungen für die

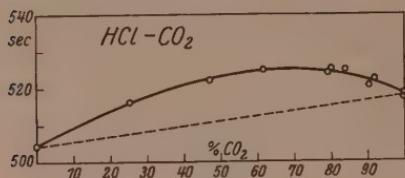


Fig. 9.

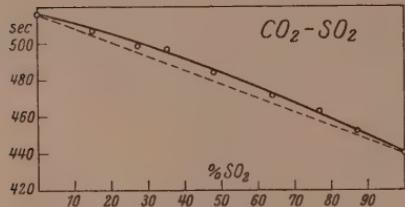


Fig. 10.

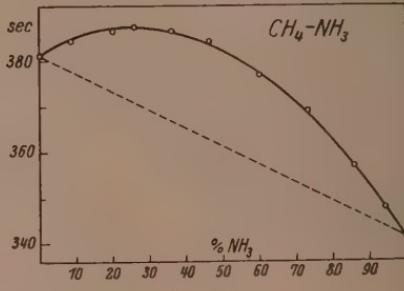


Fig. 11.

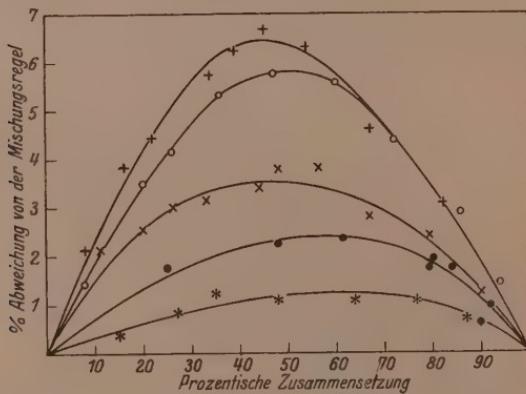


Fig. 12. Es bezieht sich + + + auf NH<sub>3</sub>-Luft, ○○○ auf CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>, ××× auf HCl-Luft, ●●● auf HCl-CO<sub>2</sub>, \* \* \* auf CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Die Kurven für Äthylen-NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S-Luft liegen ähnlich wie die für HCl-Luft.

Mischungen Dipolgas—Quadrupolgas verdeutlicht Fig. 12. Die stärksten Abweichungen zeigen NH<sub>3</sub>-Luft (6.5 %), CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> (5.8 %), schwächere: HCl-Luft (3.5 %), HCl-CO<sub>2</sub> (2.5 %), CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> (1.3 %). Ganz ähnlich wie HCl-Luft (3.5 %) liegen Äthylen-NH<sub>3</sub> und

$H_2S$ —Luft. Um die Übersichtlichkeit der Darstellung nicht zu stören, sind die betreffenden Kurven nicht mit eingetragen. Zum Teil sind die Kurven nicht ganz symmetrisch, d. h. es liegt die maximale Abweichung nicht bei genau 50 %, wie es nach der entwickelten Theorie sein sollte. Da es sich aber um die Darstellung der prozentischen Abweichungen handelt, streuen die Punkte in Fig. 12 zum Teil ziemlich stark, so dass man kaum berechtigt ist, die Unsymmetrie als reell anzusehen. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass bei Messung der Wärmeleitfähigkeiten der Gemische Luft— $NH_3$  bei 80° C solche Unsymmetrien beobachtet wurden, die nicht durch Versuchsfehler zu erklären sind<sup>1)</sup>.

Die Versuchsergebnisse, die in den Fig. 5 bis 11 dargestellt sind, wurden graphisch ausgeglichen und dann aus den Ausflusszeiten die Reibungswerte für die Mischungen mit den Zusammensetzungen 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % ausgerechnet. Dabei wurde zugrunde gelegt der aus den bisher wohl zuverlässigsten Messungen von TRAUTZ und WEIZEL folgende Wert von  $\eta = 1815 \cdot 10^7$  für Luft von 16·0° C. Die Ergebnisse vereinigt Tabelle 2 in der Rubrik „gefunden“. Um eine quantitative Prüfung herbeizuführen, berechneten wir dann die Faktoren  $A_1$  und  $A_2$  der Mischungsformel (6), indem wir gemäss (16)

$$\gamma_{12} = 1 + \frac{C_{12}}{T} = \frac{0.733}{T} V C_1 \cdot C_2 + 1$$

setzten. Da unsere Kenntnisse über die genauen Werte der hier zu benutzenden Moleküldurchmesser unbekannt sind, musste deren Einfluss unberücksichtigt bleiben, es wurde also der Moleküldurchmesser für alle Moleküle gleichgesetzt. Das erschwert natürlich die quantitative Diskussion, dürfte aber bei den hier in Frage kommenden Molekülarten keinen allzu grossen Fehler verursachen. Die mit den so ermittelten  $A_1$ - und  $A_2$ -Werten berechneten  $\eta$ -Werte der Mischung sind in der Tabelle 2 in der Rubrik „berechnet“ aufgeführt.

Von fast quantitativer Übereinstimmung kann man bei den Mischungen  $NH_3$ —Luft und  $HCl$ —Luft sprechen. Die prozentischen Abweichungen zwischen „gefunden“ und „berechnet“ liegen zwar systematisch im einen Falle nach der einen, im anderen nach der entgegengesetzten Seite, sind aber so gering, dass sie fast ganz auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Etwas grösser sind die Abweichungen bei den Gemischen  $CH_4$ — $NH_3$ , sie erreichen maximal

\* H. GRÜSS und H. SCHMICK, loc. cit. H. SCHMICK, loc. cit.

etwa 2 %. Dann folgen  $HCl-CO_2$ ,  $H_2S$ -Luft, und am schlechtesten wird die Übereinstimmung bei  $CO_2-SO_2$  (bis 6 % Abweichung vom berechneten Wert). Es ist auffallend, dass die Abweichungen

Tabelle 2.

 $HCl$ -Luft.  $t = 16 \cdot 5^\circ$ .

Proz. Luft	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz in Proz.
0	1426	1426	$\pm 0.0$
10	1489		
20	1545	1552	-0.5
30	1592		
40	1638	1650	-0.7
50	1678		
60	1715	1725	-0.6
70	1749		
80	1778	1783	-0.3
90	1800		
100	1818	1818	$\pm 0.0$

 $HCl-CO_3$ .  $t = 18 \cdot 0^\circ$ .

Proz. $CO_2$	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz in Proz.
0	1444	1444	$\pm 0.0$
10	1459		
20	1472	1517	-2.9
30	1483		
40	1492	1557	-4.2
50	1499		
60	1502	1564	-4.0
70	1503		
80	1500	1540	-2.5
90	1495		
100	1483	1483	$\pm 0.0$

 $NH_3$ -Luft.  $t = 15 \cdot 5^\circ$ .

Proz. Luft	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz in Proz.
0	988	988	$\pm 0.0$
10	1100		
20	1203	1197	+0.1
30	1306		
40	1403	1390	+0.9
50	1492		
60	1575	1560	+0.9
70	1618		
80	1713	1703	+0.1
90	1764		
100	1810	1010	$\pm 0.0$

 $CO_2$ -Luft.  $t = 17 \cdot 0^\circ$ .

Proz. Luft	Gefunden $\eta \cdot 10^7$
0	1474
10	1509
20	1543
30	1578
40	1612
50	1646
60	1681
70	1718
80	1752
90	1786
100	1820

 $H_2S$ -Luft.  $t = 17 \cdot 2^\circ$ .

Proz. Luft	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz in Proz.
0	1260	1260	$\pm 0.0$
10	1331		
20	1403	1471	-4.6
30	1469		
40	1535	1624	-5.5
50	1603		
60	1655	1730	-4.3
70	1709		
80	1755	1795	-2.2
90	1795		
100	1827	1827	$\pm 0.0$

 $CH_4-NH_3$ .  $t = 14 \cdot 5^\circ$ .

Proz. $NH_3$	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz in Proz.
0	1091	1091	$\pm 0.0$
10	1099		
20	1105	1120	-1.3
30	1105		
40	1099	1119	-1.8
50	1091		
60	1077	1093	-1.4
70	1061		
80	1039	1045	-0.6
90	1008		
100	979	979	$\pm 0.0$

Tabelle 2 (Fortsetzung).  $CO_2-SO_2$ .  $t = 15\cdot8^\circ$ .

Proz. $SO_2$	Gefunden $\eta \cdot 10^7$	Berechnet	Differenz gef. — ber. in Proz.
0	1477	1477	$\pm 0.0$
10	1464		
20	1447	1507	-3.9
30	1429		
40	1407	1495	-5.9
50	1384		
60	1363	1448	-5.9
70	1338		
80	1316	1368	-3.8
90	1288		
100	1260	1260	$\pm 0.0$

immer so liegen, dass die entwickelte Theorie höhere Maxima erwarten lässt. Das legt den Gedanken nahe, dass das theoretische Resultat

$$C_{12} = 0.733 \sqrt{C_1 C_2}$$

insofern unvollständig ist, als die Wirkung eines Moleküls, wie etwa  $HCl$ , nicht — wie wir vereinfachend annahmen — durch den Dipolcharakter allein zu erklären ist. In Wirklichkeit kann eine Abschirmung der Dipolwirkung durch solche Elektronen eintreten, die das ganze Molekül umlaufen. Dann würde das Feld der  $HCl$ -Molekel besser durch die Überlagerung eines Dipol- mit einem Quadrupol- oder Oktupolfeld schematisch dargestellt. Auf diese Möglichkeit hat schon gelegentlich H. A. STUART<sup>1)</sup> hingewiesen und auf die damit in Einklang stehende geringe Lichtzerstreuung aufmerksam gemacht. Die höhere elektrische Symmetrie hat zur Folge, dass das Verhalten des  $HCl$ -Moleküls sich mehr dem der Quadrupolmoleküle nähert. Die Formel (16) gibt daher nur die maximal mögliche Abweichung von der Mischungsregel.

Neben dieser abschirmenden Wirkung äusserer Elektronen kann noch ein anderer Faktor eine Rolle spielen. Nach DEBYE<sup>2)</sup> ist die Attraktion zwischen Nichtdipolmolekülen in erster Linie auf elektrische Induktionswirkungen zurückzuführen, d. h. auf die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des einen Moleküls im Felde des anderen. Von diesem Beitrag haben wir hier abgesehen. Eine strengere Rechnung müsste auch ihn berück-

<sup>1)</sup> H. A. STUART, Z. Physik 51, 507. 1928.  
<sup>2)</sup> P. DEBYE, Physikal. Z. 21, 718. 1920. 22, 302. 1921.

sichtigen. DEBYE fand für die VAN DER WAALSSCHE Konstante  $a$  bei Quadrupolmolekülen mit dem Moment  $\lambda$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$

$$a = \frac{6\pi}{5} N^2 \frac{\lambda^2}{\sigma^3} \alpha$$

( $N$  = LOSCHMIDTSche Zahl,  $\sigma$  = Moleküldurchmesser). Da andererseits die SUTHERLANDSche Konstante sich zu

$$C = \frac{217}{615} \frac{\delta}{k} \frac{3\lambda^2}{\sigma^8} \alpha$$

ergab, folgt

$$a = 1.096 \cdot \pi \sigma^3 N^2 \frac{k}{\delta} \cdot C.$$

Das Ergebnis der Theorie, dass in einem Gemisch aus Dipol- und Quadrupolgas

$$C_{12} = 0.733 \sqrt{C_1 C_2}$$

ist, würde demnach eine ähnliche Beziehung zwischen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_{12}$  zur Folge haben. Bekanntlich hat BERTHELOT den Ansatz gemacht  $a_{12} = V a_1 a_2$ , der nach Gleichung (13) nur für Mischungen von Molekülen gleicher Symmetrie erfüllt sein sollte. Die bisher vorliegenden, noch sehr wenig zahlreichen und überdies wegen der Schwierigkeit der Messungen auch wenig genauen Bestimmungen von  $a_{12}$  lassen keine Entscheidung über die Richtigkeit des Schlusses zu. Kürzlich haben A. EUCKEN und F. BRESLER<sup>1)</sup> an alten und einigen neu bestimmten  $a_{12}$ -Werten dargetan, dass die nach der Gleichung von BERTHELOT berechneten Werte mit den beobachteten befriedigend übereinstimmen.

### Anhang.

Im Lauf der Untersuchung und vor allem nach Abschluss des experimentellen Teils trat an uns die Aufgabe heran, den Einfluss der gegenseitigen Anziehungskräfte von dem Einfluss der Massenverschiedenheit klar zu trennen. Dazu war eine häufige Anwendung der Formel (4) für die Persistenz der Geschwindigkeit notwendig. Es schien uns praktisch,  $\Theta_1$  für möglichst viele Massenverhältnisse  $\frac{m_2}{m_1}$  tabellarisch festzulegen. Setzt man in der Formel

$$\Theta_1 = \frac{m_1}{2(m_1 + m_2)} + \frac{1}{4} \frac{m_1^2}{m_2^{1/2}(m_1 + m_2)^{3/2}} \lg \frac{\sqrt{m_1 + m_2} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2} - \sqrt{m_2}}$$

für  $\frac{m_2}{m_1}$  die Grösse  $\mu$  ein, so erhält man

$$\Theta_1 = \frac{1}{2(\mu + 1)} + \frac{1}{4} \frac{1}{\mu^{1/2}(1 + \mu)^{3/2}} \lg \frac{\sqrt{1 + \mu} + \sqrt{\mu}}{\sqrt{1 + \mu} - \sqrt{\mu}}.$$

<sup>1)</sup> A. EUCKEN und F. BRESLER, Z. physikal. Ch. 134, 230. 1928.

Die zusammengehörigen  $\Theta_1$ - und  $\mu$ -Werte sind in der Tabelle 3 angegeben. Die Rechnung ist auf drei Dezimalen durchgeführt. Zur Erleichterung der Interpolationen sind die Differenzen zweier aufeinanderfolgender Zahlen (in Einheiten der jeweils zuletzt angegebenen Dezimalen) aufgeführt. Durch Eintragen in rechtwinkliges Koordinatensystem im grossen Massstab überzeugten wir uns davon, dass irgendwelche grösseren Rechenfehler nicht vorhanden sind<sup>1)</sup>.

Tabelle 3.

$\mu$	$\Theta_1$		$\mu$	$\Theta_1$		$\mu$	$\Theta_1$	
0.00	1.000	13	0.575	0.546	11	3.10	0.168	
0.01	0.987	13	0.60	0.535	19	3.20	0.163	5
0.02	0.974	13	0.65	0.516	18	3.30	0.158	5
0.03	0.961	13	0.70	0.498	17	3.40	0.154	4
0.04	0.949	12	0.75	0.481	17	3.50	0.150	
0.05	0.937	12	0.80	0.464	17	3.60	0.146	4
0.06	0.925	12	0.85	0.448	16	3.70	0.142	
0.07	0.914	11	0.90	0.433	15	3.80	0.139	3
0.08	0.903	11	0.95	0.419	14	3.90	0.136	
0.09	0.892	11	1.00	0.405	14	4.00	0.133	3
0.10	0.882	10	1.05	0.392	13	4.20	0.126	7
0.12	0.861	21	1.10	0.380	12	4.40	0.120	6
0.14	0.841	20	1.15	0.368	12	4.60	0.115	5
0.16	0.812	19	1.20	0.357	11	4.80	0.110	
0.18	0.794	18	1.25	0.348	9	5.00	0.106	4
0.20	0.777	17	1.30	0.340	8	5.25	0.1010	
0.22	0.760	17	1.40	0.323	17	5.50	0.0965	45
0.24	0.744	16	1.50	0.306	17	5.75	0.0927	38
0.26	0.730	16	1.60	0.291	15	6.00	0.0893	
0.28	0.715	15	1.70	0.278	14	6.50	0.0825	68
0.30	0.700	15	1.80	0.266	12	7.00	0.0767	58
0.32	0.686	14	1.90	0.255	11	7.50	0.0713	54
0.34	0.673	13	2.00	0.245	10	8.00	0.0670	43
0.36	0.660	13	2.10	0.235	10	9.00	0.0582	88
0.38	0.648	12	2.20	0.226	9	10	0.0525	57
0.40	0.636	12	2.30	0.217	9	12	0.0438	87
0.42	0.624	12	2.40	0.209	8	14	0.0375	63
0.44	0.613	11	2.50	0.202	7	16	0.0328	47
0.46	0.602	11	2.60	0.196	6	18	0.0291	37
0.48	0.591	11	2.70	0.190	6	20	0.0261	30
0.50	0.581	10	2.80	0.184	6	25	0.0208	53
0.525	0.569	12	2.90	0.178	6	30	0.0173	35
0.550	0.557	12	3.00	0.173	5	40	0.0129	44

<sup>1)</sup> Bei der Ausrechnung unterstützte mich Herr cand. chem. H. GUDE in dankenswerter Weise. Herrn Prof. Dr. F. KRÜGER danke ich für die leihweise Überlassung einer Rechenmaschine. G. JUNG.

# Über die Mischkristallreihe $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$ .

Von

Erich Rumpf.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz; Nr. 70.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 30.)

Es wird mittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gezeigt, dass diese Mischkristallreihe der VEGARDSchen Additivitätsregel genügt.

Die Gitterkonstanten von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SrF}_2$  werden von V. M. GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> mit  $5\cdot45_1 \pm 0\cdot003$  und  $5\cdot78_4 \pm 0\cdot003$  Å angegeben. Der Unterschied von 6 % ist relativ<sup>2)</sup> gross, so dass eine lückenlose Mischkristallreihe wohl nicht mit Sicherheit vorauszusagen war.

Aus Gründen, welche aus dem Inhalt einer gleichzeitig veröffentlichten Arbeit<sup>3)</sup> hervorgehen, habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, die Existenz und das Verhalten dieser Mischkristallreihe mittels Röntgenaufnahmen zu untersuchen. Die Untersuchung ergibt als Antwort auf die gestellte Frage:  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SrF}_2$  bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, welche der VEGARDSchen Additivitätsregel genügt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit einer Kamera von 6·79 cm Durchmesser DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen angefertigt; die Stäbchen wurden alle in ein und derselben Presse mit Paraffin erzeugt und hatten einen Durchmesser von etwa 0·8 mm. Mit ungefähr  $1/2$  Stunde waren die Aufnahmen auf doppelseitig begossenen Agfa-Röntgenfilmen genügend durchexponiert; sie wurden mit gesonderten Steinsalzvergleichsaufnahmen sorgfältig korrigiert. Zur Ausmessung wurden die Linien  $n^2(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = 8, 11, 16, 19, 24, 27, 32, 35, 40, 43$  der  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung benutzt.

Die Mischkristalle lassen sich a) durch Zusammenschmelzen bilden; b) durch gemeinsame Fällung; c) nur sehr unvollkommen und mühsam auch durch Zusammenreiben.

<sup>1)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Z. Krist., Strukturbericht 1926, 186.    <sup>2)</sup> H. G. GRIMM, Handbuch der Physik, Bd. XXIV, Kap. 6, S. 590.    <sup>3)</sup> E. RUMPF und M. TRAVNIČEK, Über die Zusammensetzung der  $\text{CaSrS}-\text{Sm}$ -Mischphosphore (Ann. Physik, im Druck).

## a) Aus der Schmelze.

Die Salze  $CaF_2$  und  $SrF_2$  wurden als reinst von der Firma de Haen in Seelze bei Hannover bezogen. Als Gitterkonstanten dieser reinen Salze konnte ich die oben angegebenen Werte mit genügender Genauigkeit wiederfinden<sup>1)</sup>.

Nachdem die reinen Salze im Platiniegel durch Glühen über einem Bunsenbrenner entwässert waren, wurden dem gewünschten Atomverhältnis entsprechende Mengen ausgewogen und in einer Achatsschale etwa 20 Minuten lang zerrieben, bis das Gemenge die Körnigkeit von Mehl hatte. Diesem Gemenge wurden kleine Quantitäten entnommen und auf einem Platinblech im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse geschmolzen. Häufig wurde die so erhaltene sehr harte Schmelze nochmals fein zerrieben und nochmals geschmolzen.

Tabelle 1.

Proz. Sr	beob. Å	ber. Å	Diff. Å
0	5.449	—	—
25.5	5.539	5.534	+ 0.005
38.4	5.576 <sup>2)</sup>	5.577	- 0.001
50-65	5.624 <sup>3)</sup>	5.617	+ 0.007
66.5	5.675	5.670	+ 0.005
75.5	5.712 <sup>4)</sup>	5.700	+ 0.012
81.6	5.726	5.720	+ 0.006
91.65	5.759	5.753	+ 0.006
100	5.781	—	—

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung sind in der umstehenden Figur durch Ringelchen eingezeichnet sowie in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Abweichungen von der Additivitätsregel, welche in der Figur durch die Gerade  $G$  dargestellt wird, sind gering, aber doch durchweg merklich positiv, bis auf eine einzige Ausnahme. Hier ist die Abweichung sicher unterhalb der erreichbaren Beobachtungsgenauigkeit; es ist wohl kein Zufall, dass diese Übereinstimmung dadurch erreicht wurde, dass bei diesem Präparat die Glühtemperatur so hoch getrieben worden war, dass nicht nur das Präparat, sondern auch das 0.3 mm dicke Platinblech durchgeschmolzen, was bei den übrigen Präparaten natürlich vermieden wurde. Man könnte auch daran

<sup>1)</sup> Ich finde für  $CaF_2$   $5.449 \pm 0.003$  und für  $SrF_2$   $5.781 \pm 0.006$  Å. <sup>2)</sup> Platinblech durchgeschmolzen. <sup>3)</sup> Eine zweite Beobachtung (Präparat vor der zweiten Aufnahme über dem Mekerbrenner gegläut) ergab 5.623 Å. <sup>4)</sup> Eine zweite Beobachtung (Präparat vor der zweiten Aufnahme geschmolzen) ergab 5.717 Å.

denken, durch alle neun Ringelchen etwa nach der Methode der Fehlerquadrate eine Gerade durchzulegen. Aber abgesehen davon, dass in diesem Falle an der Lage der Geraden nicht viel geändert würde — die Eckpunkte sind Mittelwerte aus je fünf Aufnahmen, die Zwischenpunkte nur aus Einzelaufnahmen berechnet — möchte ich prinzipiell

die gezeichnete Darstellung bevorzugen, weil ich der Meinung bin, dass die Zwischenpunkte bei genügend hoher Schmelztemperatur auf die Gerade  $G$  herunterrücken würden. (Im Gegensatz hierzu scheinen die aus Fällungen gewonnenen Mischkristalle zu kleinen Gitterkonstanten zu haben.)

Aus diesem Sachverhalt dürfte es erlaubt sein, den Schluss zu ziehen, dass die Mischkristallreihe  $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2$  dem VEGARDSCHEN Additivitätsgesetz genügt, wenn die Mischkristalle aus Schmelzen von genügend hoher Temperatur erzeugt werden.

Die DEBYE-SCHERRER-Ringe von Mischkristallen, die aus der Schmelze erzeugt sind, sind ebenso scharf und klar, wie die von Kristallen einheitlicher Zusammensetzung. Überstrukturlinien konnte

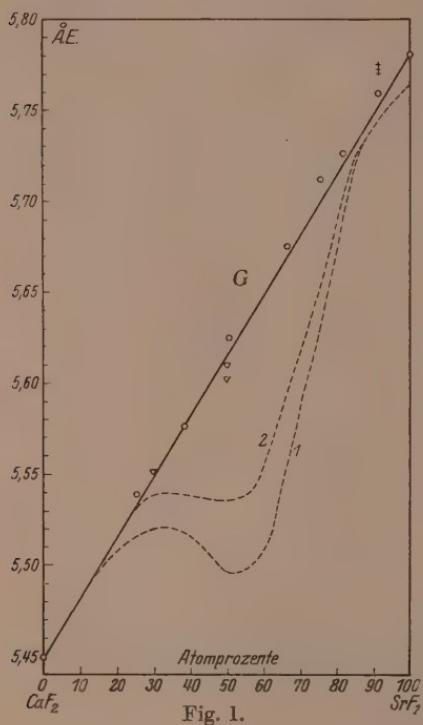


Fig. 1.

ich auf keinem meiner Diagramme entdecken. Linien, wie z. B.  $n^2(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = 4, 36$  und andere, die im  $\text{SrF}_2$  auftreten, aber im  $\text{CaF}_2$  „verlorengegangen“ sind, sind in den Diagrammen der Mischkristalle mit abnehmendem  $\text{Sr}$ -Gehalt mit abnehmender Intensität zu verfolgen.

### b) Durch Fällung.

Um die Mischkristalle durch Fällung<sup>1)</sup> zu erzeugen, wurde von den reinsten und sorgfältigst getrockneten Carbonaten von  $\text{Ca}$  und  $\text{Sr}$  ausgegangen. Nachdem die dem gewünschten Prozentgehalt ent-

<sup>1)</sup> Herr M. TRAVNIČEK hat die chemischen Arbeiten durchgeführt; ich möchte ihm an dieser Stelle nochmals herzlich danken.

sprechenden Mengen ausgewogen worden waren, wurden beide Salze in ein und demselben Platintiegel mit reinster Salpetersäure gelöst und hierauf die so entstandenen sauren Nitratlösungen mit einem Überschuss von Ammoniumfluoridlösung gefällt. Diese ganze Umsetzung wurde in ein und demselben Platintiegel vorgenommen, in welchem auch die erhaltene Fällung vorsichtig abgedampft, dann so lange weiter erhitzt, bis sich keine Dampfentwicklung mehr zeigte und endlich wenige Minuten lang schwach geblüht wurde. Die eben beschriebene Arbeitsmethode vermied wohl mit Sicherheit alle Gefahren, die infolge der verschiedenen Löslichkeit der  $Ca$ - und  $Sr$ -Salze beim Abfiltrieren von Fällungen drohen.

Die Gitterkonstanten der wenigen durch Fällung aus Nitraten erzeugten Mischkristallpräparate sind in der Figur durch kleine Dreiecke eingezeichnet. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle mit 30 %  $SrF_2$  und 70 %  $CaF_2$  weichen nur unmerklich von dem nach der VEGARDSchen Regel berechneten Wert ab (Differenz + 0.002). Grösser ist die Abweichung, die ich mit Mischkristallen von 50 % erhielt, die aber verringert werden kann, wenn man die Mischkristalle über dem Bunsenbrenner glüht und noch mehr, wenn man sie im Sauerstoff-gebläse schmilzt, wie die kleine Tabelle 2 angibt.

Tabelle 2.

	Å	Diff. Å
Berechnet ..	5.615	—
gefällt . . .	5.602	— 0.013
geglüht. . .	5.609	— 0.006
geschmolzen.	5.610	— 0.005

Auch die Schärfe und Klarheit der Diagramme, die von diesen aus Nitraten gefällten Fluoridmischkristallen erhalten wurden, steht denen der reinen Fluoride nicht nach.

Wir haben auch versucht, ebenso wie aus den Nitraten, aus den Chloriden von  $Ca$  und  $Sr$  Fluoridmischkristalle durch Fällung zu erzeugen. Die Darstellung der Präparate erfolgte durch ganz ähnliche Vorgänge, wie oben beschrieben.

Von solchen Präparaten habe ich etwa 40 Aufnahmen gemacht; sie zeigen nicht mehr das einfache und klare Bild des kubischen Fluoridgitters allein. Wohl lassen die Diagramme auch dieses Liniensystem scharf erkennen, so dass alle Gitterkonstanten einer kontinuier-

lichen Mischkristallreihe errechnet werden können. Das kubische Liniensystem ist aber überlagert von einem zweiten, überaus komplizierten System, welches sicher nicht dem kubischen angehört.

Durch Ausmessung der kubischen Fluoridlinien von etwa 30 Aufnahmen habe ich mich bemüht, den Verlauf der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Konzentration quantitativ zu verfolgen. Die Rechenergebnisse weisen aber eine derartige Streuung auf, dass ich davon abstehe, die Einzelwerte in die Figur einzutragen; es ist dort nur durch die gestrichelten Kurven der allgemeine Verlauf angegeben. Kurve 1 stammt von Präparaten, die nach der Fällung in der oben beschriebenen Weise schwach geäglüht worden waren; Kurve 2 von denselben Präparaten, die außerdem über einem guten Bunsenbrenner stark gesintert oder geschmolzen waren.

Sowohl aus dem Vorhandensein des zweiten, nicht kubischen Liniensystems, als auch durch die teilweise Schmelzbarkeit bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen erkennt man, dass in diesen Präparaten nicht allein Fluoride vorlagen, wodurch die  $Ca-Sr-F_2$ -Konzentration von den eingewogenen Mengenverhältnissen abweicht; damit ist wohl auch die Abweichung der gestrichelten Kurven vom linearen Verlauf nicht überraschend.

Auch die Diagramme von solchem (aus Chlorid gefälltem) „Strontiumfluorid“ zeigen beide Linienserien. Man kann sich leicht überzeugen, dass die nicht-kubische Serie von wasserhaltigem  $SrCl_2$  herführt, welches also nur zum Teil durch die Fällung mit  $NH_4F$  umgesetzt wird.

In jeder Hinsicht überraschend ist aber die Tatsache, dass die gestrichelten Kurven die Strontiumachse weit unterhalb des Wertes für Strontiumfluorid schneiden. Die folgende kleine Tabelle 3 möge ein Bild von der Sicherheit der Beobachtung geben.

Tabelle 3.

Film Nr. 202	5.762 Å
” ” 214	5.763 ”
” ” 221	5.763 ”

Zu Film Nr. 202. Präparat aus den bisherigen Ausgangsprodukten; Film enthält beide Linienserien.

Zu Film Nr. 214. Das obige Präparat wurde mit viermaligem Wasserwechsel unter Kochen ausgewaschen, der Rest abgedampft.

Das Waschwasser zeigte kräftige Chlorreaktion. Das Diagramm des unlöslichen Restes (Film Nr. 214) zeigt nur die kubische Linienserien.

Zu Film Nr. 221.  $SrCl_2$  von der Firma Th. Schuchardt (reinst, pro Analyse) wurde in destilliertem Wasser gelöst und mit  $NH_4F$  anderer Herkunft als das bisher verwendete gefällt, abgedampft und schwach geäugt. Film Nr. 221 zeigt beide Linienserien.

Es erscheint ausserordentlich unwahrscheinlich, dass die Verkleinerung der Gitterkonstante von  $5.78_1 \text{ \AA}$  auf  $5.76_3 \text{ \AA}$  durch eine andere Beimengung als Chlor hervorgerufen wurde; es entbehrt aber andererseits die Tatsache, dass das grössere Chlorion diese Verkleinerung hervorrufen sollte, anscheinend jeder Deutungsmöglichkeit.

Das aus Chlorid gefällte Calciumfluorid zeigt das reine und unveränderte  $CaF_2$ -Gitter. Die nicht-kubische Linienserien tritt erst bei Zusatz von  $Sr$  auf. Dementsprechend schliessen sich auch die gestrichelten Kurven bei geringen Strontiumkonzentrationen eng der Geraden  $G$  an.

### c) Durch Zusammenreiben.

Es ist nicht zu verwundern, dass derartig beständige und harte Salze, wie  $CaF_2$  und  $SrF_2$ , durch einfaches Reiben in der Reibschale nur sehr schwer in Mischkristalle übergeführt werden können. Trotzdem liess sich dies mit genügender Geduld erreichen, wenn auch der Additivitätsregel entsprechende Wert nicht erreicht werden konnte. Folgendes Beispiel möge den Sachverhalt erläutern.

3.204 g  $SrF_2$  und 0.1730 g  $CaF_2$ , entsprechend einem Gehalt von 91.64%  $Sr$ , wurden von einem kräftigen Manne über  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in der Achatschale feinst zerrieben; davon wurde Film Nr. 245 gewonnen. Eine kleine Menge dieses Präparats wurde darauf eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in der Achatschale gemahlen und ergab Film Nr. 242. Nach Glühen dieses Präparats im Luftgebläse erhielt ich Film Nr. 244; nach Schmelzen im Sauerstoffgebläse Film Nr. 246. Die Ausmessung der Filme ergibt die Gitterkonstanten der Tabelle 4, in

Tabelle 4.

Film Nr.	$\text{\AA}$	Diff. $\text{\AA}$
245	5.775	+ 0.022
242	5.772	+ 0.019
244	5.770	+ 0.017
246 <sup>1)</sup>	5.759	+ 0.006
berechnet	5.753	—

<sup>1)</sup> Identisch mit Tabelle 1.

welcher auch noch der aus dem Additivitätsgesetz berechnete Wert beigefügt ist. Die ersten drei Werte der Tabelle 4 sind in der Figur als Kreuzchen eingetragen. Im allgemeinen sind die Linien der nur zusammengeriebenen oder geglühten Präparate breiter und unschärfer als die der geschmolzenen.

Zum Schluss sei nochmals zusammengefasst, dass für die Mischkristallreihe  $CaF_2-SrF_2$  durch die vorliegenden Untersuchungen die VEGARDSche Additivitätsregel bestätigt zu sein scheint.

---

Ich durfte für diese Röntgenuntersuchungen eine vierstufige Quecksilberdiffusionspumpe der Firma E. Leybolds Nachfolger benutzen, welche mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt war. Ihr und den Alpenländischen Sauerstoffwerken, welche mir flüssige Luft bestellten, bringe ich hiermit nochmals meinen herzlichen Dank zum Ausdruck.

Bemerkungen zu der Arbeit der Herren G. SCHULTZE und  
E. MÜLLER über Bleiwasserstoff.

Von

F. Paneth.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.)

(Eingegangen am 1. 2. 30.)

Es wird darauf hingewiesen, dass die Versuche der Herren SCHULTZE und MÜLLER keinen Schluss gegen die Existenz des freien Methyls gestatten.

Im letzten Heft dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> haben die Herren SCHULTZE und MÜLLER eine Arbeit veröffentlicht, die mehrmals auf Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern Bezug nimmt. Es seien mir darum ein paar kurze Bemerkungen dazu gestattet.

Die schöne Methode der Herren SCHULTZE und MÜLLER, metallisches Blei durch Einwirkung von aktivem Wasserstoff in eine flüchtige Verbindung überzuführen, ist eine erfreuliche Bestätigung der Existenz des gasförmigen Bleiwasserstoffs. Auch ihre Beobachtung, dass sich diese Verbindung nicht unzersetzt kondensieren und wieder verdampfen lässt, steht in bester Übereinstimmung mit unseren Angaben über die grosse Zersetzungsfähigkeit von Bleihydrid. Die Meinung der Autoren aber, dass ihre Versuche irgend etwas gegen die von uns in einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> behauptete Existenz von freiem Methyl besagen, ist mir nicht recht verständlich. Die Schlussweise der Herren SCHULTZE und MÜLLER ist, auf die schulmässige Form gebracht, folgende: Aktiver Wasserstoff bringt Bleispiegel zum Verschwinden; das bei der thermischen Zersetzung von Bleitetramethyl entstehende Agens bringt Bleispiegel zum Verschwinden; folglich ist dieses Agens nicht Methyl, sondern aktiver Wasserstoff. Dieser Schluss ist aber aus logischen Gründen unzulässig; es liegt in ihm eine einfache fallacia consequentis vor<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 6, 267. 1930.      <sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1335. 1929.

<sup>3)</sup> Es ist eine den Logikern bekannte Tatsache, dass die Unzulässigkeit eines solchen Trugschlusses nur dann ohne Mühe erkannt wird, wenn das Ergebnis des Schliessens unsinnig ist. Da dies im vorliegenden Fall natürlich keineswegs behauptet werden soll, sei zur Erläuterung ein von K. O. ERDMANN (Die Kunst recht zu behalten, Haessel, Leipzig 1924, S. 56) herrührendes Beispiel für die obige fehlerhafte Schlussform hierher gesetzt: Alle Gänse haben zwei Beine; dieses Mädchen hat zwei Beine; folglich ist dieses Mädchen eine Gans.

Die Autoren schreiben, dass ich „die Existenz des freien Methyls in der Hauptsache aus dem Verhalten der Bleispiegel ableite, das gleich ist dem bei den Versuchen mit aktivem Wasserstoff“. Ich hoffe, dass nicht alle Leser unserer Mitteilung diesen Eindruck gewonnen haben. Wir beschreiben darin doch auch, dass die neu entstandene gasförmige Bleiverbindung sich kondensieren und völlig unzersetzt wieder verdampfen lässt — ganz im Gegensatz zu der auch von den Herren SCHULTZE und MÜLLER beim Hydrid beobachteten Zersetzung —, dass das aggressive Agens Zinkspiegel wegfrisst — es gibt keinen flüchtigen Zinkwasserstoff —, und dass dabei eine Zinkverbindung entsteht, deren Konstanten mit der zu erwartenden Genauigkeit auf Zinkdimethyl stimmen und die sich ganz so wie Zinkdimethyl an der Luft unter Feuererscheinung und Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt.

Ich muss gestehen, dass es mir unverständlich ist, wie die Autoren diese von uns genau beschriebenen Beobachtungen mit ihrer Annahme erklären wollen, das aktive Agens sei bei unseren Versuchen nicht freies Methyl, sondern aktiver Wasserstoff gewesen. Meiner Ansicht nach liegt der Wert ihrer schönen experimentellen Arbeit in dem Beitrag, den sie zur Erkenntnis der Wirkungen des aktiven Wasserstoffs und der Bildungsarten des Bleiwasserstoffs bringt; dieser Wert würde noch klarer hervortreten, wenn die Bemerkungen im ersten und letzten Absatz, die eine Beziehung ihrer Versuche zu unserer Arbeit über freies Methyl herzustellen versuchen, weggeblieben wären.

---

# Über die Wertigkeit des Schwefels in Dithionaten.

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 31. 1. 30.)

Eine röntgenspektroskopische Abhandlung von WINGER und YOST über die Wertigkeit des Schwefels in Dithionaten wird besprochen, und es wird gezeigt, dass die Schlussfolgerungen der Verfasser nicht ganz berechtigt sind. Vielmehr ergibt sich aus ihren Messungen Übereinstimmung mit der Konstitutionsformel von BLOMSTRAND-MENDELEEFF.

In einer kürzlich erschienenen kleinen Mitteilung über „The valence of sulfur in dithionates“ haben R. E. WINGER und DON M. YOST<sup>1)</sup> aus Untersuchungen über das *K*-Röntgenabsorptionspektrum des Schwefels in Kaliumdithionat Schlussfolgerungen betreffs der Wertigkeit des Schwefels gezogen, an die ich einige kurze Bemerkungen knüpfen will.

WINGER und YOST heben hervor, dass durch die Untersuchungen von LINDH<sup>2)</sup> und anderen jetzt bekannt ist, dass die Wellenlänge der *K*-Absorptionsgrenze eines Elements von der chemischen Bindung abhängig ist, und dass dabei hauptsächlich die Wertigkeit des Elements die Wellenlänge der Grenze bestimmt. Dies ist aber nur ganz beschränkt richtig. Die Verfasser geben an, dass LINDH für sechswertigen Schwefel ( $S^{VI}$ ) einen Mittelwert von 4987·9 X.E. und für  $S^{IV}$  einen Mittelwert von 4996·0 X.E. gefunden hat. Ganz abgesehen davon, dass der Wert 4996·0 X.E. für die Sulfite gilt, in welchen das Schwefelatom nach meinen früheren Untersuchungen<sup>3)</sup> wahrscheinlich sechswertig ist, ist hier zu bemerken, dass  $\lambda = 4987\cdot9$  X.E. nur für verschiedene Sulfate, d. h. Verbindungen mit dem gemeinsamen Radikal  $[SO_4]$  gefunden ist, und nicht als ein gemeinsames Mittel sämtlicher sechswertiger Schwefelverbindungen angesehen werden kann. So erhält man z. B. für die Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure ( $C_6H_5SO_3H$ ),  $\lambda = 4992\cdot3$  X.E., und z. B. für die Sulfone, wie Diphenyl-

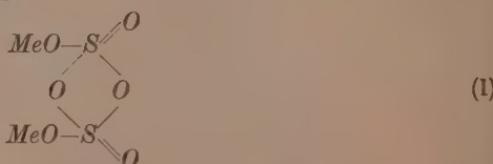
<sup>1)</sup> R. E. WINGER und DON M. YOST, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 462. 1929.

<sup>2)</sup> Vgl. LINDH, Diss., Lund 1923 und WIEN-HARMS, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 24, 2. STELLING, Z. Physik **50**, 515. 1928, wo frühere Arbeiten angeführt sind.

<sup>3)</sup> STELLING, Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra. Lund 1927.

sulfon ( $(C_6H_5)_2SO_2$ ), 4993·4 X.E. Wenn man die Einwirkung einer Valenzänderung studieren will, muss man solche Verbindungen miteinander vergleichen, die konstitutiv im Verhältnis zum absorbierenden Atom gleich oder ähnlich sind, d. h. z. B.  $SO_4^{VI}$  und  $SO_3^{IV}$ . Für eine Verbindung mit der Gruppe  $SO_3^{IV}$  habe ich den Wert  $\lambda = 4997\cdot7$  X.E. gefunden<sup>1)</sup>. Manchmal kann die Einwirkung einer Substitution bei konstanter Wertigkeit ebenso gross wie eine Änderung von dieser sein<sup>2)</sup>.

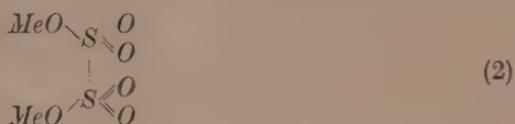
WINGER und Yost, die wahrscheinlich meine früheren Arbeiten, in denen ich die Röntgenabsorptionsspektren unter anderem auch für chemische Konstitutionsbestimmungen verwende<sup>3)</sup>, nicht kennen, haben die  $K$ -Absorptionskante des Schwefels in  $K_2S_2O_6$  bestimmt und nur eine Kante mit der Wellenlänge 4992·8 X.E. gefunden<sup>4)</sup>. Dieser Wert liegt zwischen denjenigen für  $S^{IV}$  und  $S^{VI}$  und wird deswegen dem  $S^{V}$  zugeschrieben. Da schon bekannt ist, dass Verbindungen, die z. B.  $S^{II}$  und  $S^{VI}$  enthalten, mehrere Kanten geben, schliessen WINGER und YOST aus ihrer Untersuchung, dass in Kaliumdithionat beide Schwefelatome gleich, und zwar fünfwertig, sind. Die Schlussfolgerung betriffts der Wertigkeit ist aber nach meiner Meinung nicht berechtigt. Schreibt man die Konstitutionsformel<sup>5)</sup> mit  $S^{V}$ , erhält man



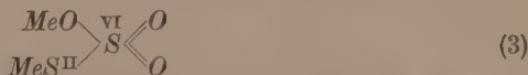
Hier ist jedes Schwefelatom von vier Sauerstoffatomen umgeben, und es ist zwar möglich, dass eine solche Verbindung eine Schwefelabsorptionskante mit  $\lambda = 4992\cdot8$  X.E. geben kann, aber darüber wissen wir nichts. Der gefundene Wert stimmt aber sehr gut mit der

<sup>1)</sup> STELLING, Z. Physik **50**, 515. 1928 (Dinaphthylsulfit). <sup>2)</sup> Vgl. die Phosphoruntersuchungen des Verfassers in Z. physikal. Ch. **117**, 161. 1925 und loc. cit.  
<sup>3)</sup> Z. B. betreffs der phosphorigen Säure (Z. physikal. Ch. **117**, 194. 1925), der schwefeligen Säure (Diss., Lund 1927) und der Aldehyd- und Ketonbisulfite (Cellulosechemie **9**, 100. 1928). <sup>4)</sup> Vor 3 Jahren hat der Verfasser eine Aufnahme von  $Na_2S_2O_6$  gemacht und  $\lambda = 4993\cdot4$  X.E. gefunden, d. h. in guter Übereinstimmung mit diesem Wert. <sup>5)</sup> Ich benutze der Einfachheit wegen die klassischen Strukturformeln und die klassischen Ausdrucksweisen.

alten gewöhnlichen Formel von BLOMSTRAND-MENDELEJEFF überein:



worin die Schwefelatome zwar gleich, aber sechswertig sind. Jedes Schwefelatom ist hier von drei Sauerstoffatomen und einem Schwefelatom umgeben. Um entscheiden zu können, welchen Wellenlängenwert wir für eine solche Verbindung zu erwarten haben, müssen wir die Kante eines sechswertigen Schwefelatoms kennen, deren fünf Valenzen von Sauerstoff und die eine von Schwefel gesättigt ist. In den Thiosulfaten haben wir eine solche. Diese Verbindungen schreiben wir:



Das  $S^{\text{VI}}$ -Atom ist ja hier ziemlich ähnlich gebunden wie die  $S^{\text{VI}}$ -Atome in der Verbindung (2), und wir können also etwa dieselbe Kante für beide erwarten. Nun hat LINDH<sup>1)</sup> für das  $S^{\text{VI}}$ -Atom in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $\lambda = 4992 \cdot 1$  X.E. und der Verfasser<sup>2)</sup>  $\lambda = 4993 \cdot 4$  X.E. gefunden (wobei wahrscheinlich der letzte Wert der beste ist). Die Wellenlänge des Kaliumdithionats  $4992 \cdot 8$  X.E. stimmt ja innerhalb der Messfehler mit diesem gut überein.

Ohne auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen Rücksicht zu nehmen, sprechen nach meiner Ansicht die röntgenspektroskopischen Untersuchungen eher für als gegen die allgemein angenommene Strukturformel der Dithionate mit zwei gleichartigen sechswertigen Schwefelatomen [Formel (2)].

Die hier besprochene Untersuchung zeigt, dass man, wie ich an verschiedenen Stellen schon früher hervorgehoben habe, bei Benutzung einer so neuen Konstitutionsbestimmungsmethode wie der röntgenspektroskopischen ausserordentlich vorsichtig sein muss, damit man nicht fehlerhafte Schlüsse zieht.

<sup>1)</sup> Diss. Lund 1923.    <sup>2)</sup> Diss. Lund 1927.

---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die **Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

# Neue Dampfdruckmessungen des *Na* und die Bestimmung seiner chemischen Konstante.

Von

Rudolf Ladenburg und Erwin Thiele.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 30.)

## Inhalt.

1. Ziel der Arbeit S. 161. 2. Frühere Berechnungen der chemischen Konstante des *Na* S. 162. 3. Neue Messungen des *Na*-Dampfdruckes S. 166. 4. Anderweitige Messungen S. 170. 5. Berechnung der Assoziation zu *Na<sub>2</sub>*-Molekülen, der Partialdrucke der Atome und Moleküle und der Oszillatorenstärke der *D*-Linien S. 173. 6. Die Verdampfungswärme und die chemische Konstante des *Na* S. 181. 7. Zusammenfassung der Ergebnisse S. 185.

## 1. Ziel der Arbeit.

Bekanntlich haben sich für die chemische Konstante („Dampfdruckkonstante“) einiger einatomiger Dämpfe Werte ergeben, die merklich von dem quantentheoretischen Wert (der SACKUR-TETRODE-STERNSCHEN Formel)

$$i^* = -1.588 + \frac{3}{2} \log M \quad (M = \text{Molekulargewicht}) \quad (1)$$

abweichen<sup>1)</sup>. Die Abweichung findet dem Sinne und ungefähr auch der Grösse nach ihre Erklärung durch die Theorie von W. SCHOTTKY<sup>2)</sup>, nach der der obige Wert noch um den BRIGGISCHEN Logarithmus des statistischen Gewichts der betreffenden Dampfatome im Normalzustand *g* zu vergrössern ist, weil die Grösse der elementaren Phasenzelle im Gasraum, statt *h*<sup>3</sup> wie bei obiger Formel angenommen, durch die *g* Einstellungsmöglichkeiten den Wert  $\frac{h^3}{g}$  erhält. Wie die in letzter Zeit mehrfach veröffentlichten Zusammenstellungen zeigen<sup>3)</sup>, sind bei

<sup>1)</sup> Die Konstante 1.588 ist mit dem zur Zeit sichersten Wert  $\frac{h}{e^4/3} = 1.756 \cdot 10^{-14}$  berechnet (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd., Art. 143, zur Zeit im Druck).

<sup>2)</sup> W. SCHOTTKY, Physikal. Z. **22**, 1. 1921. **23**, 9. 448. 1922. Siehe auch R. H. FOWLER, Phil. Mag. (6) **43**, 31. 1923. <sup>3)</sup> Vgl. F. SIMON, Handb. d. Physik **10**, 384. 1926. P. HARTECK, Z. physikal. Ch. **134**, 1. 1928. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236. 1930.

den Atomen mit abgeschlossenen Elektronengruppen ( $g = 1$ ) — bei  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Hg$ ,  $Cd$ ,  $Zn$  — in der Tat innerhalb der Messfehler von  $\pm 0.04$  bis  $0.10$  praktisch keine Abweichungen von dem Werte  $i^*$  der Formel (1) vorhanden<sup>1)</sup>; und bei den anderen einatomigen Stoffen ist meist die Grössenordnung der Abweichung von dem theoretisch erwarteten Betrag — doch sind durchweg die Messfehler für eine quantitative Prüfung des SCHOTTKYSchen Zusatzgliedes noch zu gross<sup>2)</sup>.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen — die übrigens schon vor mehreren Jahren begonnen wurden, als die Sachlage noch zweifelhafter war als heute — hatten deshalb zum Ziel, wenigstens in einem Fall durch Steigerung der Messgenauigkeit die dargelegte Frage wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung zu entscheiden.

## 2. Frühere Berechnungen der chemischen Konstante des $Na$ .

Als Objekt der Untersuchung wurde  $Na$  gewählt. Dessen chemische Konstante und zugleich die des  $K$  wurde zuerst vor einiger Zeit von LADENBURG und MINKOWSKI<sup>3)</sup> auf Grund eigener optischer Untersuchungen und mit Benutzung der Dampfdruckmessungen von HABER und ZISCH<sup>4)</sup> berechnet. Dabei ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede<sup>5)</sup> gegen die Werte der obigen Formel (1), nämlich für  $Na$ :  $i = 0.85$  und für  $K$ :  $i = 1.02$ , während nach Formel (1) für  $Na$ :  $i^* = 0.45$ , und für  $K$ :  $i^* = 0.80$ , ist; die gefundenen Unterschiede betragen also bei  $Na$ :  $+0.40$  und bei  $K$ :  $+0.22$ .

Die kurz vorher veröffentlichte SCHOTTKYSche Theorie liefert für  $Na$  und  $K$  als Zusatzglied zu  $i^*$  den Wert  $+0.303$ ; denn — wegen des Eigendrehimpulses des einen Valenzelektrons — ist für diese Atome  $g = 2$ , wie sowohl durch spektroskopische Messungen als durch den STERN-GERLACHSchen Versuch bewiesen wird<sup>6)</sup>. Die gefundenen Unter-

<sup>1)</sup> Hier ist also zugleich experimentell erwiesen, dass das Impulsmoment der Kerne (der „Kerndrall“) keine Rolle spielt, was a priori bei dem betrachteten heterogenen Gleichgewicht nicht selbstverständlich ist. Diese Frage ist ausführlich diskutiert in dem Lehrbuch der Thermodynamik von W. SCHOTTKY, S. 317ff. 1929.

<sup>2)</sup> Vgl. EUCKEN, loc. cit., S. 247. <sup>3)</sup> R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, Z. Physik 8, 137. 1921. <sup>4)</sup> F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik 9, 302. 1922. <sup>5)</sup> Abweichungen der chemischen Konstante vom theoretischen Wert waren damals nur bei Jod und Chlor im einatomigen Zustand bekannt (vgl. O. STERN, Ann. Physik 44, 497. 1914; W. NERNST, Z. Elektrochem. 22, 185. 1916; H. BRAUNE, Z. anorg. Ch. 111, 109. 1920). Sie galten zwar ebenso wie bei  $Na$  und  $K$  zunächst als unsicher, sind später aber voll bestätigt worden (vgl. K. WOHL, Z. physikal. Ch. 110, 166. 1924).

<sup>6)</sup> Wegen der Berücksichtigung des Kerndralls vgl. das in Anm. 1 Gesagte.

schiede schienen daher die SCHOTTKYSche Theorie zu bestätigen. Allerdings waren die experimentellen Unterlagen der Berechnung für *Na* und *K* damals, wie besonders betont wurde, noch recht unsicher, da die spezifischen Wärmen unterhalb 50° abs. noch nicht gemessen und auch bei hohen Temperaturen nicht gut bekannt waren. Auch der Dampfdruck war nur in einem kleinen Temperaturintervall gemessen.

In der Zwischenzeit sind die fehlenden Messungen der spezifischen Wärmen für *Na* und *K* ausgeführt worden; SIMON und ZEIDLER, denen wir die Messungen bei tiefen Temperaturen verdanken, haben sogleich auch eine Neuberechnung der chemischen Konstante von *Na* und *K* vorgenommen<sup>1)</sup> und dabei die von LADENBURG-MINKOWSKI (L.-M.) gefundenen Werte und die Abweichungen von den theoretischen Werten im wesentlichen bestätigt. Sie fanden, dass man in der Tat so, wie es L.-M. getan hatten, den Abfall der spezifischen Wärme bei *Na* sowohl wie bei *K* durch eine DEBYE-Funktion darstellen kann, ohne Fehler über 1% zu begehen, wobei für *Na*  $\Theta = 159$  und für *K*  $\Theta = 99.5$  zu setzen ist (während L.-M. die  $\Theta$ -Werte 160 und 100 benutzt hatten, also praktisch die gleichen Werte); übrigens war, wie SIMON und ZEIDLER betonten, zu erwarten, dass man die spezifischen Wärmen des *Na* und *K* durch eine DEBYE-Funktion darstellen kann, da diese Elemente einatomig kristallisieren und bei solchen Substanzen in den allermeisten Fällen eine DEBYE-Funktion ausreicht. Ein merklicher Unterschied gegen die Berechnung von L.-M. entstand nur durch die Benutzung des JITAKASchen Wertes für die spezifische Wärme des flüssigen *Na*<sup>2)</sup>  $C_k = 7.98$ , während L.-M. mit  $C_k = 7.30$  (nach GRIFFITH und RENGADE) gerechnet hatten. Dadurch wurde der in der Dampfdruckformel (2) (siehe S. 168) auftretende Faktor von  $\log T$  gleich 1.51 (statt 1.178 wie bei L.-M.), und für die chemische Konstante des *Na* ergab sich  $i_{Na} = 0.97 \pm 0.23$  (berechnet mittels der aus den Messungen von HABER und ZISCH abgeleiteten Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{26890}{4.573} \frac{1}{T} - 1.51 \log T + 12.52_1$$

und durch Anwendung der Dampfdruckformel auf den Schmelzpunkt  $T_s = 371^\circ$  abs.); so wuchs die Abweichung von  $i^*$  auf +0.52, also

<sup>1)</sup> F. SIMON und W. ZEIDLER, Z. physikal. Ch. 123, 383. 1926. Siehe auch F. SIMON, Z. physikal. Ch. 110, 572. 1924. <sup>2)</sup> J. IITAKA, Sci. Rep. Tohoku 8, 99. 1919.

auf einen Wert, der näher an  $\log 3$  als an  $\log 2$  liegt. Die Untersuchungen WOHL<sup>1)</sup> an Chlor, Brom und Jod und diejenigen SIMONS<sup>2)</sup> an Blei, Wolfram und Kohlenstoff lieferten wesentlich grössere Abweichungen der chemischen Konstante von  $i^*$ , die zudem ein deutliches Anwachsen mit der Verdampfungswärme zeigten: nämlich Abweichungen von der Grösse 1 bis 2, die nach der SCHOTTKYSchen Theorie zunächst kaum zu verstehen waren<sup>3)</sup>. Andererseits haben die Versuche HARTECKS im EUCKENSchen Laboratorium<sup>4)</sup> an *Ag*, *Cu*, *Au* den genannten Zusammenhang mit der Verdampfungswärme nicht bestätigt und an all den genannten Stoffen Abweichungen  $i - i^*$  geliefert, die — allerdings mit erheblichen Fehlern — um den Wert  $\log 2 = 0.30$  herum liegen<sup>5)</sup>.

Den Hauptanteil an den oben genannten Fehlern  $\pm 0.23$  der chemischen Konstante von *Na* hat nach SIMON und ZEIDLER die Verdampfungswärme, nämlich 0.14 entsprechend einem möglichen Fehler von  $\pm 2\%$  in  $i'$ . Aus diesem Grunde war zur Verringerung der Fehlern vor allem eine Neubestimmung der Dampfdruckkurve des *Na* in möglichst grossem Temperaturintervall erforderlich; ausserdem sollte der Einfluss eventuell vorhandener mehratomiger Moleküle auf die Grösse von  $i$  in Rechnung gesetzt werden.

Bei Beginn der vorliegenden Arbeit waren nur die Dampfdruckmessungen von HABER und ZISCH in dem kleinen Temperaturintervall<sup>6)</sup> 746° bis 838° abs. bekannt<sup>7)</sup>; sie zeigen außerdem Schwankungen von 3% zwischen Einzelwerten, die zur gleichen Temperatur gehören, so dass sie für den vorliegenden Zweck nicht genau genug sind.

Andererseits können die optischen Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in der Umgebung der *D*-Linien von

<sup>1)</sup> K. WOHL, Z. physikal. Ch. **110**, 169. 1924. Siehe auch H. BRAUNE und H. RAMSTETTER, Z. physikal. Ch. **102**, 480. 1922. <sup>2)</sup> F. SIMON, Z. physikal. Ch. **110**, 572. 1924. <sup>3)</sup> Vgl. dazu auch W. SCHOTTKY, Physikal. Z. **23**, 448. 1923. F. SIMON, loc. cit., sowie Ber. Berl. Akad. **1926**, 477. Ferner W. SCHOTTKY, Thermodynamik, speziell S. 275 bis 276. 1929, wo der Einfluss mehrerer dem Normalzustand nahe benachbarter Quantenzustände zur Erklärung der grossen Abweichungen von  $i^*$  herangezogen wird. <sup>4)</sup> P. HARTECK, Z. physikal. Ch. **134**, 1. 1928. <sup>5)</sup> Vgl. die graphische Darstellung bei F. SIMON, loc. cit., Fig. 2. 1924 und bei P. HARTECK, loc. cit., Fig. 8. Siehe auch J. H. VAN VLECK, Physic. Rev. **28**, 1010. 1926. <sup>6)</sup> Wenn im folgenden hinter dem Zahlenwert der Temperatur nicht Grad Celsius steht, ist die absolute Temperatur gemeint. <sup>7)</sup> Wegen der indessen anderweitig veröffentlichten Dampfdruckmessungen des *Na* vgl. S. 170 und besonders Abschn. 4.

L.-M. im Temperaturintervall  $509^{\circ}$  bis  $694^{\circ}$  abs. nicht als absolute Dampfdruckmessungen bezeichnet und verwendet werden, da die hierdurch bestimmte Zahl der „Oszillatoren“ oder „Dispersions-elektronen“  $\mathfrak{N}$  a priori keineswegs gleich der Atomzahl  $N$  gesetzt werden kann. Immerhin ist nach wohl begründeten theoretischen Überlegungen  $\mathfrak{N}$  proportional  $N$ , also  $\mathfrak{N} = f \cdot N$ , wobei der Proportionalitätsfaktor  $f$ , die sogenannte Oszillatorenstärke, als Atomkonstante anzusehen ist; daher ist theoretisch zu erwarten, dass die  $\mathfrak{N}$ -Werte gerade so mit der Temperatur und dem Dampfdruck anwachsen wie die Zahl  $N$  der Atome. Berechnet man also mit L.-M. aus den  $\mathfrak{N}$ -Werten einen fiktiven Dampfdruck  $\mathfrak{p}$ , ebenso wie man aus der Atom-dichte nach der Zustandsgleichung den wahren Dampfdruck  $p$  berechnet, und trägt die Summe

$$\log \mathfrak{p} + \frac{C_k - C_p}{R} \log T$$

als Funktion von  $\frac{1}{T}$  graphisch auf, so bekommt man eine Gerade, deren Neigung mit der der wahren Dampfdruckkurve übereinstimmend die Verdampfungswärme des *Na* liefern muss; diese ist also auch aus „optischen Dampfdruckmessungen“ berechenbar<sup>1)</sup>). Andererseits ist zur Bestimmung der Oszillatorenstärke  $f$ , die durch ihren Zusammenhang mit dem EINSTEINSchen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit der Spektrallinie, an der  $\mathfrak{N}$  bzw.  $f$  gemessen ist, besonders theoretisches Interesse beansprucht<sup>2)</sup>), die Kenntnis des wahren Dampfdruckes erforderlich; auch aus diesem Grunde waren neue Dampfdruckmessungen erwünscht, und zwar in einem Temperatur-intervall, das auch die optischen Messungen von L.-M. umfasst.

Während diese bereits im Gange waren, sind eine Reihe anders-artiger Dampfdruckmessungen des *Na* veröffentlicht worden, auf die wir bei Besprechung der Ergebnisse in Abschnitt 4 ausführlich eingehen und die wir mit unseren neuen Versuchen vergleichen werden. Hier sei nur bereits auf die besonders genauen Messungen von EDMOND-SON und EGERTON<sup>3)</sup> und auf ihre ausführliche Diskussion der bis dahin vorliegenden anderweitigen Bestimmungen des *Na*- (und *K*-)

<sup>1)</sup> Wegen des von dem unseren abweichenden Werte der Verdampfungswärme, den WEINGEROFF (Z. Physik **45**, 416. 1927) aus optischen Messungen erhalten hat, vgl. S. 180.    <sup>2)</sup> Vgl. R. LADENBURG, Z. Physik **4**, 451. 1921. R. LADENBURG und F. REICHE, Naturw. **11**, 596. 1923.    <sup>3)</sup> W. EDMONDSON und A. EGERTON, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 521. 1927.

Dampfdruckes mit dem Ziel der Berechnung ihrer chemischen Konstante<sup>1)</sup> hingewiesen. Auf ihr Ergebnis  $i_{Na} = 0 \cdot 63$  und die Differenz  $i - i^* = + 0 \cdot 18$ , die sich also von der theoretisch nach SCHOTTKY erwarteten Differenz in entgegengesetzter Richtung wie die von SIMON und ZEIDLER berechnete (+ 0 · 52) unterscheidet, kommen wir später zurück<sup>2)</sup>.

### 3. Neue Messungen des Na-Dampfdruckes.

Die hier mitzuteilenden Versuche wurden nach der bekannten Strömungsmethode ausgeführt<sup>3)</sup>, die für Na bereits von HABER und ZISCH verwendet, aber von uns in mannigfacher Beziehung verbessert worden ist. Vor allem sollte jede Spur von Verunreinigungen des Na ausgeschlossen werden. Deshalb wurde, in grundsätzlicher Abänderung älterer Anordnungen, die ganze Apparatur in Glasteile verschmolzen und auf Hochvakuum ausgepumpt; das Na-Metall, von Kahlbaum bezogen, wurde nach DUNOYERS Vorschrift<sup>4)</sup> von leichterflüchtigen Substanzen befreit und im Vakuum in die Apparatur hineindestilliert. Derart gereinigtes Na zeigte einen Schmelzpunkt<sup>5)</sup> von  $97 \cdot 8 \pm 0 \cdot 1^\circ C$ . Durch besondere optische Absorptionsmessungen, die ebenso wie alle Einzelheiten der Anordnung und Versuche in der Dissertation des einen von uns (THIELE) beschrieben werden, wurde nachgewiesen, dass der Partialdruck des in Spuren dem Na stets beigemengten K bei den untersuchten Temperaturen (oberhalb  $340^\circ C$ ) sicher unter 1 % blieb. Als strömendes Gas wurde neben besonders vorgereinigtem Stickstoff gereinigtes Argon<sup>6)</sup> verwendet und dadurch jede Reaktion mit Na mit Sicherheit vermieden. Übrigens zeigten die Vergleichsmessungen, dass auch der von HABER und ZISCH verwendete Stickstoff unter den benutzten Bedingungen mit Na nicht reagiert, wie

<sup>1)</sup> W. EDMONDSON und A. EGERTON, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 533. 1927.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Ebenso auf die Berechnung der chemischen Konstante durch W. H. RODEBUSH (Pr. Nat. Acad. Washington **13**, 185. 1927), die uns erst während der Drucklegung dieser Arbeit bekannt wurde. <sup>3)</sup> Vgl. z. B. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 8, Teil 2, S. 548 (Artikel HARTECK).

<sup>4)</sup> L. DUNOYER, Le Radium **9**, 1. 1912; siehe auch R. MINKOWSKI, Ann. Physik **66**, 206. 1921. <sup>5)</sup> EDMONDSON und EGERTON geben als Schmelzpunkt ihres Na  $97 \cdot 7^\circ C$  an, in guter Übereinstimmung mit TAMMANN  $97 \cdot 8^\circ$ , GRIFFITH  $97 \cdot 61^\circ$ , BRIDGMAN  $97 \cdot 63^\circ$ , RENGADE  $97 \cdot 9^\circ$ . <sup>6)</sup> Das Argon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Linde, Höllriegelskreuth, in grosser Reinheit kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma und besonders Herrn Dr. POLLITZER unseren aufrichtigen Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchten.

es die Autoren nach den Angaben von ZEHNDER<sup>1)</sup> angenommen hatten. Durch Variation des Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs bzw. des Argons wurde die vollständige Sättigung des unter verminderterem Druck (56 bis 112 mm) strömenden Gases mit *Na*-Dampf erwiesen. Ferner wurde besonderer Wert auf räumliche und zeitliche Konstanz der Temperatur in dem verwendeten 50 cm langen Ofen und auf ihre sehr genaue Messung verwendet, da 0·5° Temperaturänderung in dem verwendeten Temperaturgebiet den Dampfdruck bereits um 1% verändert. Die erreichte absolute Messungsgenauigkeit der Temperatur betrug 0·2° bis 0·3°. Die im Temperaturintervall von 375° bis 500° C (648° bis 773° abs.) bestimmten Dampfdrucke (0·18 bis 3·8 mm) besitzen, wie wir glauben, einen mittleren Fehler von etwa 1%; bei der tiefsten Temperatur von 341° ( $p = 0\cdot06$  mm) war die mitgeführte *Na*-Menge auch bei  $7\frac{1}{2}$  Stunden Strömungsdauer so gering, dass nur eine Genauigkeit von ~2% erreicht werden konnte<sup>2)</sup>.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen und die daraus berechneten Mittelwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt; die bei nahe gleicher Temperatur gefundenen Drucke weichen von ihren Mittelwerten im allgemeinen um 1%, bei 341·5° um 2% ab.

Diese Dampfdrucke sind, wie besonders betont werden muss, ebenso wie alle bisher vorliegenden Dampfdruckmessungen des *Na*, unter der Voraussetzung berechnet, dass der *Na*-Dampf einatomig ist.

Die benutzte Methode liefert ja nicht unmittelbar den Dampfdruck selbst, sondern die mit einer bekannten Menge Fremdgas mitgewanderte Zahl der *Na*-Mole  $Z$ . Zur Berechnung des zugehörigen Druckes des *Na*-Dampfes ist eine Annahme über das Gewicht der *Na*-Moleküle im Dampf erforderlich. Setzt man das Molekulargewicht gleich dem Atomgewicht des *Na* (23·0), so erhält man die angegebenen Drucke  $p$ . Ist jedoch ein Teil der Atome zu zweiatomigen Molekülen assoziiert, und ist  $\gamma$  der Bruchteil: Zahl der vorhandenen  $Na_2$ -Moleküle zur Zahl aller vorhandenen Moleküle, so ist der wahre Gesamtdruck:  $p_s = \frac{p}{1 + \gamma}$ . Denn wenn  $Z_s$  die wahre Gesamtzahl der einzelnen Dampfmoleküle ist, so ist

$$Z_s \cdot (2\gamma + 1 - \gamma) \cdot 23 = Z \cdot 23,$$

und die Zahl der einatomigen Moleküle ist

$$Z_A = \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} Z.$$

<sup>1)</sup> L. ZEHNDER. Ann. Physik **52**, 56. 1894. <sup>2)</sup> Das *Na* wurde nach der Methode von MYLIUS und FOERSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1483. 1891; siehe auch F. HABER und H. SCHWENKE, Z. Elektrochem. **10**, 143. 1904) mit Jodezin und Äther titriert, wobei noch Mengen von 6 mg *Na* auf etwa 1-2%, und Mengen von 0·3 mg auf 2% genau bestimmt werden konnten.

Also ist der wahre Dampfdruck (Partialdruck) der Atome

$$p_A = \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} p = \frac{p}{1 + 2\varepsilon} = \frac{p_M}{\varepsilon},$$

und der Partialdruck der Moleküle

$$p_M = p \frac{\varepsilon}{1 + 2\varepsilon},$$

wenn  $\varepsilon$  das Verhältnis des Druckes der Moleküle zu dem der Atome ist.

Tabelle 1.

	Beobachtet		Mittelwerte			Berechnet nach Gleichung			
	$t$ ° C	$p$ mm Hg	Temperatur $t^0$ C	$T$ abs.	$p$ mm Hg	( $\alpha$ ) $\bar{p}$	$\delta$	( $\beta$ ) $\bar{p}$	$\delta$
I.	341.3 341.8	0.0652 0.0635	341.5 <sub>5</sub>	614.5 <sub>5</sub>	0.0644	0.0641	+ 0.5	0.0631	- 2.0
II.	376.0 376.1	0.182 0.183	376.0 <sub>5</sub>	649.0 <sub>5</sub>	0.1825	0.1843	+ 1.0	0.185	+ 1.4
III.	401.8 402.1	0.383 0.385	401.9 <sub>5</sub>	674.9 <sub>5</sub>	0.384	0.383	- 0.2	0.385	+ 0.2
IV.	427.7 428.4 428.0	0.732 0.764 0.750	428.0 <sub>5</sub>	701.0 <sub>5</sub>	0.749	0.762	+ 2.0	0.761	+ 1.9
V.	451.2 450.8 451.1	1.319 1.298 1.330	451.0	724.0	1.314	1.311	- 0.2	1.330	+ 1.4
VI.	497.8 498.3 498.5	3.81 3.825 3.90	498.2	771.2	3.845	4.030	+ 4.8	3.759	- 2.3
						$\Sigma \delta^2 = 28.3$		$\Sigma \delta^2 = 16.8$	
							$\delta = \frac{\bar{p} - p}{p} \cdot 100$		

$$\log(\bar{p} \cdot T^{1.52}) = - \frac{26400}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.439 \text{ (graph. aus I-VI)} \quad (\alpha)$$

$$\log(\bar{p} \cdot T^{1.178}) = - \frac{26167}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.396 \text{ (berechn. aus I-VI)} \quad (\beta)$$

In der obigen Tabelle sind die unmittelbar berechneten Drücke  $p$  angegeben. In Abschnitt 5 werden wir den Partialdruck der Moleküle als Funktion der Temperatur und die entsprechenden Werte der Partialdrücke der Atome und Moleküle zu berechnen versuchen.

Vorläufig berechnen wir unter der Annahme der Einatomigkeit des Dampfes aus den Messungen die Konstanten  $l'_0$  und  $C$  der Dampfdruckformel:

$$\log p = - \frac{l'_0}{4.573} \frac{1}{T} + b \log T + C \quad (2)$$

( $p$  in mm). Hierbei ist  $b = \frac{C_p - C_k}{R}$ ,  $R = 1 \cdot 985$ ,  $C_p = 4 \cdot 963$ , und es ist angenommen, dass die spezifische Wärme des flüssigen *Na*  $C_k$  im untersuchten Temperaturintervall konstant ist. Die Messungen von IITAKA (loc. cit.) ergeben in der Tat einen zwischen  $100^\circ$  und  $300^\circ$  C konstanten Wert der Molwärme  $C_k = 7 \cdot 98$ , dessen Genauigkeit 1 bis 2 % sein soll; nach GRIFFITH und nach RENGADE ist beim Schmelzpunkt bzw. etwas oberhalb  $C_k = 7 \cdot 30$ . Die neuesten uns bekannten Messungen röhren von DIXON und RODEBUSH<sup>1)</sup> her; sie ergeben eine geringe Abnahme des  $C_k$ -Wertes von  $7 \cdot 53$  bei  $123^\circ$  C auf  $7 \cdot 35$  bei  $178^\circ$  C. Wir wollen zunächst die Berechnung der Dampfdruckformel mit den konstanten Werten

$$C_k = 7 \cdot 98, \quad b = -1 \cdot 52 \quad (\alpha)$$

(wie SIMON und ZEIDLER) und

$$C_k = 7 \cdot 30, \quad b = -1 \cdot 178 \quad (\beta)$$

(wie L.-M.) durchführen<sup>2)</sup>. Es wird sich zeigen (siehe Abschn. 6, Tabelle 5), dass unser Endresultat, die Grösse der chemischen Konstante, nicht wesentlich dadurch beeinflusst wird, welchen Wert von  $C_k$  wir zur Ausrechnung benutzen.

So ergibt sich

$$\log(\bar{p} T^{1 \cdot 52}) = -\frac{26400}{4.573} \frac{1}{T} + 12.439 \quad \left| \begin{array}{l} T=771 \\ T=614 \end{array} \right. \quad (\alpha)$$

[graphisch an die Messpunkte angepasst<sup>3)</sup>],

bzw.  $\log(\bar{p} T^{1 \cdot 178}) = -\frac{26167}{4.573} \frac{1}{T} + 11.396 \quad \left| \begin{array}{l} T=771 \\ T=614 \end{array} \right. \quad (\beta)$

(nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet).

Die nach diesen zwei Formeln berechneten Drucke  $\bar{p}$ , ihre prozentualen Abweichungen  $\delta$  von den gemessenen Werten  $p$  und die Summe der Fehlerquadrate  $\Sigma \delta^2$  finden sich in Tabelle 1 angegeben; darnach gibt die zweite Formel die kleinere Fehlerquadratsumme. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Drucken liegen bei ( $\beta$ ) innerhalb der Messfehler; bei ( $\alpha$ ) sind jedoch die Abweichungen des Druckes bei  $771^\circ$  fast 5 %. In Fig. 1 sind die

<sup>1)</sup> A. DIXON und W. R. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. **49**, 1162. 1927.

<sup>2)</sup> W. H. RODEBUSH benutzt in der oben S. 166, Anm. 2) zitierten Arbeit den Wert  $C_k = 7 \cdot 44_4$  und berechnet die Dampfdruckformel mit  $b = -1 \cdot 25$ . <sup>3)</sup> Da diese Berechnungen nicht als endgültig anzusehen sind, ist eine exaktere Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate überflüssig.

Werte von  $\log(p \cdot T^{1.178})$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{T}$  eingetragen, zusammen mit den anderweitig gemessenen Dampfdruckwerten, auf die wir gleich näher zu sprechen kommen. Die eingezeichnete Gerade ist bei hohen Temperaturen THIELES Werten, bei tiefen Temperaturen den anderen Messpunkten angepasst (vgl. Abschn. 4). Man sieht, dass THIELES Werte (+++) — mit Ausnahme des Punktes bei  $771^\circ$  ( $\frac{1}{T} = 1.297$ ) — innerhalb der Messfehler auf der Geraden liegen.

Extrapoliert man die Formeln ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) auf den Siedepunkt bei Normaldruck<sup>1)</sup> ( $t = 883^\circ \text{C}$ ,  $T = 1156$ ), so findet man aus Gleichung ( $\alpha$ )  $\bar{p} = 615 \text{ mm}$ , aus Gleichung ( $\beta$ )  $\bar{p} = 689 \text{ mm}$ . Auf die Abweichung dieser Werte von 760 mm und auf ihre vermutliche Ursache wird am Schluss des folgenden Abschnitts nach Besprechung der anderweitigen Dampfdruckmessungen näher eingegangen werden.

#### 4. Anderweitige Messungen des *Na*-Dampfdruckes.

a) Die aus den Versuchen von HABER und ZISCH (a. a. O.) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete<sup>2)</sup> Dampfdruckformel lautet:

$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26959}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.571 \quad \left| \begin{array}{l} 883 \\ 746 \end{array} \right.$$

bzw.  $\log(p \cdot T^{1.178}) = -\frac{26420}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.435 \quad \left| \begin{array}{l} 883 \\ 746 \end{array} \right.$

Die gemessenen Drucke liegen — wie auch aus einer graphischen Darstellung in sehr grossem Massstabe hervorgeht (vgl. Fig. 1) — etwa 6 bis 7 % niedriger als die neuen Messwerte von THIELE bzw. als die aus ihnen nach obigen Formeln berechneten Drucke.

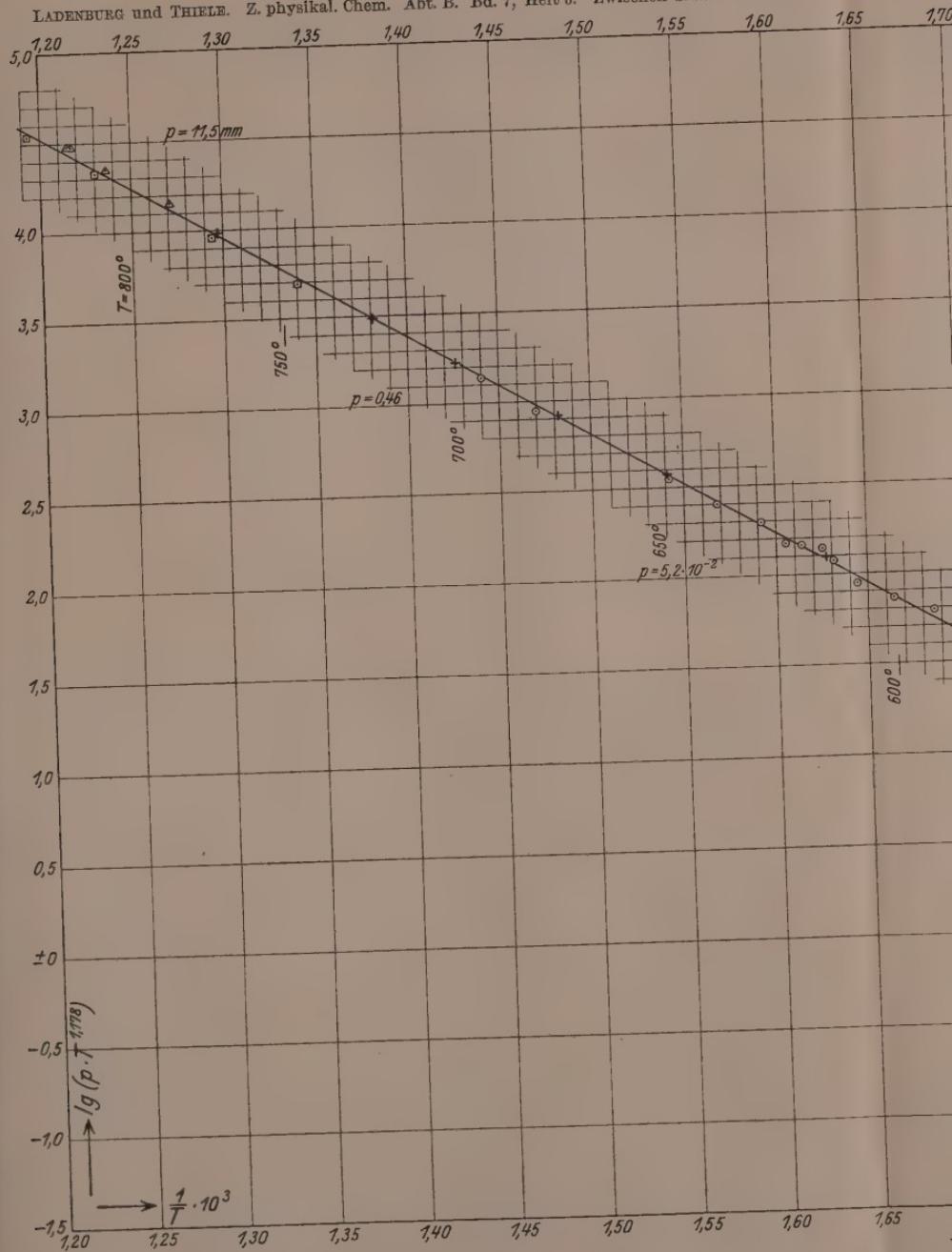
b) Im gleichen Temperaturintervall liegen Messungen von RODEBUSH und DE VRIES<sup>3)</sup> nach der neuartigen halbstatischen Methode von RODEBUSH und DIXON<sup>4)</sup>. Die Neuberechnung ihrer Messungen nach der Formel ( $\alpha$ ) ergibt<sup>5)</sup>:

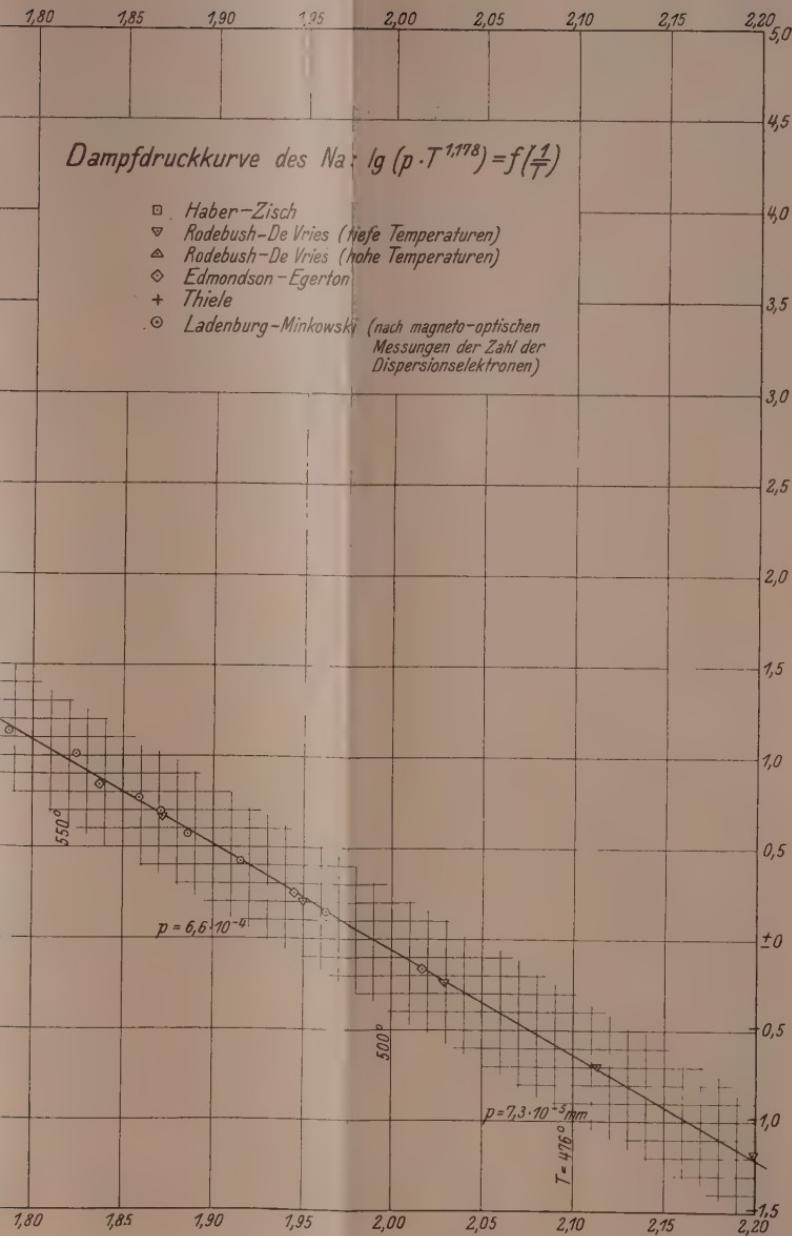
$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26993}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.649 \quad \left| \begin{array}{l} 870 \\ 787 \end{array} \right.$$

<sup>1)</sup> Vgl. C. T. HEYCOCK und LAMPLough, Pr. chem. Soc. **28**, 3. 1912. <sup>2)</sup> Die von SIMON und ZEIDLER berechneten Konstanten sind ein wenig anders. <sup>3)</sup> W. R. RODEBUSH und TH. DE VRIES, J. Am. chem. Soc. **47**, 2488. 1925.

<sup>4)</sup> W. R. RODEBUSH und A. DIXON, Physic. Rev. **26**, 851. 1925. Siehe auch Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII/2, S. 550.

<sup>5)</sup> Die Verfasser stellen ihre Messungen durch die empirische Formel  $\log(p \cdot T^{1.618}) = -\frac{5922}{T} + 12.9605$  dar (es ist  $5922 = \frac{27081}{4.573}$ ).





Sie liegen im Mittel 15 % höher als die von HABER und ZISCH, so dass die aus THIELES Messungen ein wenig extrapolierte Gerade zwischen diese beiden Messreihen fällt (vgl. Fig. 1).

c) Schliesslich haben die gleichen Verfasser<sup>1)</sup> sowie unabhängig von ihnen EDMONDSON und EGERTON<sup>2)</sup> bei relativ niedrigen Temperaturen *Na*-Dampfdrucke nach der KNUDSENSchen Methode gemessen, die recht gut miteinander übereinstimmen (vgl. Fig. 1). Die Ergebnisse von RODEBUSH und DE VRIES genügen der Gleichung

$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26031}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.243 \quad \begin{array}{l} | \\ 534 \\ 455 \end{array},$$

diejenigen von EDMONDSON und EGERTON, die eine innere Genauigkeit von etwa 1 % besitzen, der Gleichung

$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26246}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.334 \quad \begin{array}{l} | \\ 571 \end{array}$$

bzw.

$$\log(p \cdot T^{1.178}) = -\frac{25775}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.205 \quad \begin{array}{l} | \\ 496 \end{array}$$

(Die Fehlerquadratsumme der letzten Formel für die 4 Messpunkte ist  $\sum \delta^2 = 12$ , wenn  $\delta$  wie in Tabelle 1 die Bedeutung  $\frac{p_{\text{ber}} - p_{\text{beob}}}{p} \cdot 100$  hat.)

Die Verfasser selbst haben — wie eingangs erwähnt — bereits eine sorgfältige Diskussion aller damals vorliegenden Messungen und eine Berechnung der chemischen Konstante vorgenommen; auf Grund der Messungen der spezifischen Wärme des flüssigen *Na* durch E. GRIFFITH<sup>3)</sup> nehmen sie an, dass diese nicht konstant ist, sondern mit steigender Temperatur abnimmt, und rechnen mit einem Wert  $C_k = 6.31$  als Mittel zwischen dem gemessenen Wert beim Schmelzpunkt und beim Siedepunkt, indem sie GRIFFITHS Ergebnisse extrapoliieren, so dass der Exponent von  $\log p$  in der Dampfdruckformel  $\frac{6.31 - 4.963}{1.985}$   $= 0.679$  wird. (Wir haben oben die Werte  $C_k = 7.90$  und  $7.30$  benutzt.) Sie finden, dass ihre Werte sowie die von HABER und ZISCH am besten durch die Gleichung

$$\log(p \cdot T^{0.6794}) = -\frac{25487}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 9.725,$$

dargestellt werden. Für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck ergibt diese Gleichung  $p = 667$  statt 760 mm.

<sup>1)</sup> Siehe Anm. 3 und 5, S. 170.      <sup>2)</sup> W. EDMONDSON und A. EGERTON, Pr. Roy. Soc. **113**, 520. 1927.      <sup>3)</sup> E. GRIFFITH, Pr. Roy. Soc. **89**, 561. 1914.

d) Die genauesten Messungen scheinen die von EDMONDSON und EGERTON und von RODEBUSH und DE VRIES bei niedriger Temperatur und die neuen von THIELE bei höherer Temperatur zu sein; sie umfassen das Temperaturgebiet  $496^\circ$  bis  $571^\circ$ ,  $614^\circ$  bis  $771^\circ$  und das Druckgebiet  $4 \cdot 57 \cdot 10^{-4}$  bis  $3 \cdot 8$  mm. Eine vollständige Darstellung dieses grossen Gebietes durch eine innerhalb der Messfehler zu allen Messpunkten passende Formel gelingt mit keinem der beiden  $C_k$ -Werte. Am besten genügen die Gleichungen<sup>1)</sup>

$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26638}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.515 \quad \left| \begin{array}{l} \\ \\ 771 \end{array} \right.$$

oder  $\log(p \cdot T^{1.178}) = -\frac{26249}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.413 \quad \left| \begin{array}{l} \\ \\ 496 \end{array} \right.$

Die Abweichungen der ersteren von den gemessenen Druckwerten sind bei  $520^\circ$  etwa  $+6\%$ , bei den höheren Temperaturen etwa  $-3\%$ . Die zweite Gleichung stimmt etwas besser; die ihr entsprechende Gerade ist in Fig. 1 eingetragen. Wie aus der Figur und besser noch aus der Zeichnung in sehr grossem Massstabe hervorgeht, sind die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Punkten bei den Messungen von RODEBUSH und DE VRIES (bei tiefen Temperaturen), denen von EDMONDSON und EGERTON und denen von THIELE gering, übertreffen aber doch an einigen Punkten die Messfehler merklich. Ferner ist der für den Siedepunkt des Na ( $883^\circ = 1156^\circ$  abs.) extrapolierte Druck nach den zwei letzten Gleichungen 661 bzw. 691 mm statt 760 mm. Diese Diskrepanzen, besonders die letzte, zeigen die Unzulänglichkeit der Formeln. Wir glauben, dass die Ursache erstens in der bisher unberücksichtigten Temperaturabhängigkeit von  $C_k$  und zweitens vor allem darin liegt, dass ein Teil der Atome zu Molekülen assoziiert ist. Auf letzteren Punkt gehen wir im folgenden Abschnitt 5 ausführlich ein. Der erstere Umstand erfordert neue sorgfältige Messungen von  $C_k$ . Bei einer linearen Temperaturfunktion der Art

$$(C_k)_T = (C_k)_{T=T_s} + \beta \cdot (T - T_s)$$

wenn  $T_s$  der Schmelzpunkt ist, erhält man die NERNSTSche Dampfdruckformel

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: W. H. RODEBUSH stellt in der S. 166 Anm. 2 zitierten Arbeit seine Messungen bei tiefen Temperaturen und die von EDMONDSON-EGERTON durch die mit der zweiten der obigen Gleichungen nahe identische Gleichung  $\log(p \cdot T^{1.25}) = -\frac{26200}{4.573} \frac{1}{T} + 11.580$  dar.

$$\log p = -\frac{l'_0}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + \frac{C_p - C'_k}{1.985} \cdot \log T - \frac{\beta}{2} \cdot \frac{T}{4.573} + C,$$

wobei

$$C'_k = (C_k)_{T=T_s} - \beta \cdot T_s$$

ist. Eine rein empirische Berechnung von  $\beta$  neben der von  $l'_0$  und  $C$  aus den Dampfdruckmessungen erscheint uns nicht ausreichend.

e) Schliesslich ist noch eine Bemerkung wegen der „optischen Dampfdruckmessungen“ erforderlich. Die von L.-M. bestimmten  $\wp$ -Werte, die sich durch die Gleichungen

$$\log(\wp \cdot T^{1.52}) = -\frac{26432}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 12.434 \quad |^{695}$$

oder  $\log(\wp \cdot T^{1.178}) = -\frac{26005}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.333 \quad |_{509}$

darstellen lassen, bzw. die Werte von  $\log(\wp \cdot T^{1.178})$ , sind ebenfalls in Fig. 1 als Funktion von  $\frac{1}{T}$  eingetragen. Wie die in grossem Mass-

stabe gezeichnete Figur zeigt und wie der Vergleich der eben hingeschriebenen Formeln für  $\wp$  mit den letzten Gleichungen für  $p$  (S. 172) lehrt, liegen die optisch gemessenen Punkte innerhalb der Messfehler von einigen Prozent auf bzw. dicht an der aus den direkten Dampfdruckmessungen berechneten und in die Figur eingezeichneten Geraden. Würde der Na-Dampf nur aus einatomigen Molekülen bestehen, so wäre daraus zu schliessen, dass  $\wp$  nicht nur proportional, sondern praktisch gleich  $p$ , also die Oszillatorenstärke für beide  $D$ -

Linien zusammen  $f = \frac{\wp}{N} = \frac{\wp}{p}$  nahe 1.0 wäre. Dies stimmt zwar mit quantenmechanischen Berechnungen von SUGIURA<sup>1)</sup> und PROKOFJEW<sup>2)</sup> überein, nach denen sich  $f_{D_1+D_2} = 0.98$  ergibt. Aber wegen des Einflusses der zweiatomigen Moleküle werden natürlich die Partialdrücke der Atome kleiner als die bisher benutzten Dampfdrücke  $p$ , und damit wird  $f$  grösser als 1. Auf die genauere Berechnung und auf die Frage der Zuverlässigkeit der Messungen und der Sicherheit der theoretischen Berechnung von  $f$  gehen wir am Schluss des folgenden Abschnittes näher ein, nachdem wir den Anteil der Moleküle und die Partialdrücke der Atome berechnet haben.

<sup>1)</sup> Y. SUGIURA, Phil. Mag. 4, 495. 1927.  
255. 1929.

<sup>2)</sup> W. PROKOFJEW, Z. Physik 58,

### 5. Berechnung der Assoziation zu $\text{Na}$ -Molekülen, der Partialdrucke der Atome und Moleküle und der Oszillatorenstärke der $D$ -Linien.

Das Vorhandensein mehratomiger  $\text{Na}$ -Moleküle bei mässigen Temperaturen ist durch das Auftreten von Bandenspektren im reinsten  $\text{Na}$ -Dampf einwandfrei nachgewiesen, allerdings ist der Prozentsatz der  $\text{Na}$ -Moleküle bisher nicht bekannt. Meistens werden die Messungen

von  $\frac{c_p}{c_v}$  in  $\text{Na}$ - und  $K$ -Dampf hoher Temperatur<sup>1)</sup> als Beweis für die Einatomigkeit dieser Dämpfe angeführt, doch scheinen uns diese Versuche nicht genau genug, um zu entscheiden, ob nicht bei der Versuchstemperatur 10 bis 20% zweiatomige Moleküle im Dampf vorhanden waren.

Andererseits sind die Untersuchungen POLANYIS und seiner Mitarbeiter<sup>2)</sup> über den Mechanismus der Reaktion und der Luminescenz in hochverdünnten Flammen der Alkalidämpfe mit Halogenen kaum anders als durch die Anwesenheit und die Wirkung von  $\text{Na}_2$ - bzw.  $K_2$ -Molekülen zu deuten, ja ihre Messungen der Lumineszenzabnahme der  $\text{Na}-\text{Cl}$ - und  $\text{Na}-\text{Br}$ -Flammen durch Überhitzung bei 300° bis 400°C, die durch Dissoziation der  $\text{Na}_2$ -Moleküle in Atome gedeutet wird, erlaubt, die Dissoziationswärme  $D$  von  $\text{Na}_2$  zu berechnen. Unabhängig hiervon hat F. W. LOOMIS<sup>3)</sup> aus der formelmässigen Darstellung des Woodschen Magnetorotationsspektrums der grünen  $\text{Na}_2$ -Banden durch Extrapolation auf die Bandenkonvergenzstelle den Wert von  $D_{\text{Na}_2}$  berechnet; ferner haben WOOD und LOOMIS<sup>4)</sup> aus der Struktur dieser Banden das Trägheitsmoment der Moleküle im Grundzustand  $J$  und die Wellenzahl der Grundschwingung der Kerne  $\omega_0$  bestimmt. So sind alle erforderlichen Grössen bekannt, um den Prozentsatz der  $\text{Na}_2$ -Moleküle bei verschiedenen Temperaturen wenigstens annähernd berechnen zu können; außerdem erlaubt der Vergleich der besprochenen „optischen Dampfdruckmessungen“ von L.-M. wegen der notwendigen Proportionalität von  $p$  und  $p$  eine obere Grenze für diesen Prozentsatz anzugeben. Wir benutzen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante und des Dissoziationsgrades

<sup>1)</sup> W. WENZ, Ann. Physik **33**, 951. 1910. M. ROBITZSCH, Ann. Physik **33**, 969. 1910. <sup>2)</sup> H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 3. 1929. M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 30. 1929. H. OOTUKA und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (im Druck). <sup>3)</sup> F. W. LOOMIS, Physic. Rev. **31**, 323. 1928. Siehe auch W. R. FREDERIKSEN und W. W. WATSON, Physic. Rev. **30**, 429. 1927. D. S. VILLARS, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 508. 1928. <sup>4)</sup> R. W. WOOD und F. W. LOOMIS, Physic. Rev. **28**, 223. 1928.

die von GIBSON und HEITLER aus der neuen Quantenstatistik abgeleitete Formel<sup>1)</sup>)

$$\log K_p = \log \frac{(p_{Na}^2)}{p_{Na_2}} = -\frac{D}{4.573} \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \log \left( \frac{\pi m k T}{h^2} \right) - \log \frac{8\pi^2 J}{h^2} \\ + \log \left( 1 - e^{-\frac{hc}{k} \cdot \frac{\omega_0}{T}} \right) + \log 2 + 2 \cdot \log g_E, \quad (3)$$

in der  $g_E$  das Quantengewicht des Normalzustands der Atome bedeutet, während man das Moment der Kerne nicht zu kennen braucht, da sich dieses bei obiger Berechnung von  $K_p$  heraushebt. Für  $J$  setzen wir nach WOOD und LOOMIS  $1.80 \cdot 10^{-38}$  g · cm<sup>2</sup>, für  $\omega_0$  158.5 cm<sup>-1</sup> und für  $D$  versuchsweise die drei Werte 20000, 19300 und 18000 cal. LOOMIS hat (loc. cit.) zwar den Wert  $23000 \pm 10\%$  berechnet, nach BIRGE scheint jedoch eine etwas andere Extrapolation, die auf 19300 cal führt, richtiger<sup>2)</sup>; POLANYI und SCHAY finden  $18 \pm 2$  Cal. OOTUKA und POLANYI geben als wahrscheinlichsten Wert  $18.5 \pm 1$ . Wir setzen ferner wegen der zwei Einstellungsmöglichkeiten des einen Leuchtelektrons  $g_E = 2$  (vgl. S. 162); wir greifen damit allerdings dem Endziel unserer ganzen Überlegungen in gewisser Weise vor, da wir ja prüfen wollen, ob der Unterschied der aus den Messungen berechneten chemischen Konstante  $i$  gegen den SACKUR-TETRODESchen Wert mit  $\log 2$  übereinstimmt. Da es sich aber um eine Korrektionsrechnung handelt, ist unser Vorgehen zulässig. Mit derselben Begründung können wir auch zur Berechnung des Prozentgehaltes der Moleküle aus der Gleichgewichtskonstante in erster Annäherung die vorläufigen unkorrigierten Werte des Na-Dampfdruckes (vgl. Tabelle 3 S. 178) verwenden. Wir benutzen ferner die Zahlenwerte

$$m = \frac{23.0}{6.06} \cdot 10^{-23}, \quad k = 1.37 \cdot 10^{-16}, \quad h = 6.55 \cdot 10^{-27}, \quad \frac{hc}{k} = 1.43$$

und erhalten so aus Formel (3) für die verschiedenen Werte der Dissoziationswärme die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der Quotienten

$$\varepsilon = \frac{p_{Na_2}}{p_{Na}} = \frac{p_M}{p_A} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} = \frac{p_M}{p_A + p_M}.$$

Korrigiert man mit den so berechneten Werten von  $\varepsilon$  in der in Abschnitt 3. S. 167 angegebenen Weise die in Tabelle 1 angegebenen

<sup>1)</sup> Siehe P. EHRENFEST und V. TRKAL, Pr. Acad. Amsterdam **23**, 162. 1920. Ann. Physik **65**, 609. 1921. G. E. GIBSON und W. HEITLER, Z. Physik **49**, 471. 1928.

<sup>2)</sup> Vgl. E. L. KINSEY, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 37. 1929.

Tabelle 2.

T	$p$ in mm Hg	$D = 20000$		$D = 19300$		$D = 18000$	
		$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$
373	$1.185 \cdot 10^{-7}$	0.0142	0.0140	0.00555	0.0054	0.001	0.001
649	0.182	—	—	0.0884	0.081	0.032	0.031
675	0.385	0.171	0.146	0.1013	0.092	0.038	0.037
724	1.314	0.198	0.165	0.127	0.113	0.051	0.049
771	3.845	0.234	0.188	0.148	0.129	0.0635	0.060

Drucke  $p$  der THIELESchen Messungen, so findet man den Partialdruck der Atome

$$p_A = \frac{p}{1 + 2\varepsilon}.$$

Mit den Werten von  $\varepsilon$  der Tabelle 2, die zu  $D = 19300$  (oder gar zu  $D = 20000$ ) gehören, ergeben sich so stark abgeänderte Drucke, dass die optisch gemessenen Drucke  $p$  ihnen nicht mehr innerhalb der Messgenauigkeit proportional sind, ausserdem würde für die Oszillatorenstärke, z. B. bei  $T = 694^\circ$ , der unwahrscheinlich grosse Wert  $f = \frac{p}{p_A} = 1.19$  folgen. Der nach LOOMIS' und POLANYIS Messungen kleinstmögliche Wert von  $D$  (18000 cal) ist mit den optischen Messungen gerade noch verträglich; deshalb scheint es uns, bevor nicht direkte Messungen des Prozentgehaltes der Moleküle vorliegen, das richtigste, mit den zu  $D = 18000$  gehörigen  $\varepsilon$ -Werten die Partialdrucke der Atome und der Moleküle ( $p_A$  und  $p_M$ ) und die zugehörige Dampfdruckformel zu berechnen. Ausser den von THIELE gemessenen Werten verwenden wir noch die von EDMONDSON und EGERTON, die uns als die genauesten bei tieferen Temperaturen erscheinen.

Hier ist die Korrektion wegen der Assoziation der Atome gering. Bei der Umrechnung von Druckmessungen nach der KNUDSEN-Methode ist zu berücksichtigen, dass der aus der Masse der übergegangenen Substanz berechnete Druck proportional  $\frac{1}{V\varrho}$  ist, wo  $\varrho$  die Dampfdichte bei der Versuchstemperatur und bei dem Druck von 1 Bar ist, bezogen auf normale Dichte von  $O_2$  bei N. T. P. unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze und der Einatomigkeit der Dampfmoleküle. Enthält der Dampf mehratomige Moleküle, so ist seine Dichte grösser. Bedeutet wieder ebenso wie oben (S. 167)  $\gamma$  den Bruchteil zweiatomiger Moleküle, so ist die Gesamtdichte nicht  $\varrho$ , sondern  $\varrho_g = \varrho \cdot (1 + \gamma)$ , also der Gesamtdruck  $p_g = \frac{p}{V1 + \gamma}$  und  $p_A = p \cdot \frac{1 - \gamma}{V1 + \gamma} = \frac{p}{V(1 + \varepsilon)(1 + 2\varepsilon)} \sim \frac{p}{1 + \frac{3}{2}\varepsilon}$ , falls  $\varepsilon^2 \ll \varepsilon$  ( $\varepsilon$  ist das Verhältnis des Druckes der Moleküle zu dem der Atome).

In Tabelle 3 finden sich die mit den Werten der Tabelle 2 für  $D = 18000$  aus den Messungen und bei den Temperaturen von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE berechneten Partialdrucke der Atome  $p_A$  und die der Moleküle  $p_M$ . Aus den zehn  $p_A$ -Werten sind sodann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Konstanten  $l'_0$  und  $C$  der Dampfdruckformel (2) berechnet, und zwar für die Exponenten 1·178 und 0·6794 von  $T$  — letztere, weil EDMONDSON und EGERTON diesen Wert bevorzugen. So entstehen die zwei Gleichungen

$$\log(p_1 \cdot T^{1 \cdot 178}) = -\frac{26077}{4 \cdot 573} \cdot \frac{1}{T} + 11 \cdot 329 \quad |^{771} \quad (I)$$

und  $\log(p_2 \cdot T^{0 \cdot 6794}) = -\frac{25480}{4 \cdot 573} \cdot \frac{1}{T} + 9 \cdot 7248. \quad |_{498} \quad (II)$

Die aus diesen Gleichungen für die Versuchstemperaturen berechneten Werte von  $p_1$  und  $p_2$  sowie ihre prozentualen Abweichungen gegen die den Messungen (nach der Korrektion) entsprechenden  $p_A$ -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Letztere sind bei den Temperaturen 544° und 614·5° entschieden grösser als die Versuchsfehler, so dass die Summen  $\Sigma \delta^2$  grösser werden, als wenn man die Konstanten der Dampfdruckformel nur den Werten bei niedriger Temperatur nach EDMONDSON und EGERTON oder nur den bei höherer Temperatur nach THIELE ohne oder auch mit Korrektion wegen der Moleküle anpasst; merkwürdigerweise liefern übrigens die beiden äusserlich sehr verschiedenen Formeln (I) und (II) in dem untersuchten Temperaturgebiet fast genau die gleichen Druckwerte<sup>1)</sup>. Wenn man aber das grosse Temperatur- und Druckintervall und die gänzliche Unabhängigkeit der bei tiefen und bei hohen Temperaturen ausgeführten Messungen berücksichtigt, ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten befriedigend, jedenfalls besser, als wenn man die Korrektion wegen der Moleküle nicht anbringt und beide Messreihen durch eine einzige Formel darzustellen versucht. Ob die Übereinstimmung noch besser wird, wenn man die Temperaturabhängigkeit von  $C_k$  in Rechnung setzt, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Formel (II) stimmt fast vollständig mit der von EDMONDSON-EGERTON berechneten überein; das liegt daran, dass bei den niedrigen Temperaturen der Einfluss der Moleküle sehr gering ist, und dass die zur Berechnung bei hohen Temperaturen von E.-E. benutzten unkorrigierten Werte von HABER-ZISCH nahe mit den aus THIELES Messungen berechneten Drucken übereinstimmen, wenn man an ihnen die Molekülkorrekturen anbringt.

Tabelle 3.

$T$	Beobachtet			Korrigiert <sup>1)</sup>			Berechnet nach Gleichung (I)			Berechneter Partialdruck der $N_{A_2}$ -Moleküle $p_M$		
	$p$ in mm Hg	$\zeta$	mit Partialdruck $p_A$	$p_1$	$\delta_1$	$p_2$	$\delta_2$	direkt	nach Gl. (III)	$p_2$	$\delta_2$	$p_M$
495.8	$4.525 \cdot 10^{-4}$	1.010	$4.532 \cdot 10^{-4}$	$4.49 \cdot 10^{-4}$	-0.9	$4.522 \cdot 10^{-4}$	-0.2	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$4.27 \cdot 10^{-6}$			
514.2	$1.140 \cdot 10^{-3}$	1.014	$1.124 \cdot 10^{-3}$	$1.111 \cdot 10^{-3}$	-1.1	$1.113 \cdot 10^{-3}$	-0.9	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$			
544.3	$4.163 \cdot 10^{-3}$	1.020	$4.080 \cdot 10^{-3}$	$4.263 \cdot 10^{-3}$	+4.5	$4.257 \cdot 10^{-3}$	+4.3	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$			
570.6	$1.231 \cdot 10^{-2}$	1.031	$1.194 \cdot 10^{-2}$	$1.228 \cdot 10^{-2}$	+2.8	$1.222 \cdot 10^{-2}$	+2.3	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$			
				$\Sigma \delta_1^2 = 30$		$\Sigma \delta_2^2 = 34$						
614.55	0.0644	1.051	0.0613	0.0581	-5.2	0.0580	-5.4	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$			
649.05	0.1825	1.065	0.1714	0.1703	-0.6	0.1695	-1.1	$5.46 \cdot 10^{-3}$	$5.50 \cdot 10^{-3}$			
674.95	0.385	1.076	0.357	0.354	-0.8	0.363	-1.3	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$			
701.05	0.748	1.090	0.687	0.697	+1.5	0.697	+1.5	$3.16 \cdot 10^{-2}$	$3.09 \cdot 10^{-2}$			
724.0	1.314	1.102	1.193	1.215	+1.8	1.219	+2.1	$6.16 \cdot 10^{-2}$	$6.17 \cdot 10^{-2}$			
771.2	3.845	1.120	3.436	3.451	+0.4	3.453	+0.5	$2.17 \cdot 10^{-1}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$			
1156	760	—	—	614	—	665	—	—	—	145		
								$\log(p_2 \cdot T^{0.678}) = -4.573 \cdot \frac{1}{T} + 11.329$	$\log(p_2 \cdot T^{0.678}) = -4.573 \cdot \frac{1}{T} + 9.7248$			
								$\log p_M = -\frac{6540}{T} + 7.82$	$\log p_M = -\frac{25480}{T} + 1$			

<sup>1)</sup>  $p_A = \frac{p}{\zeta}$ ;  $\zeta = \begin{cases} \text{bei KNUDSENS Methode (EDMONDSON-EGERTON)} & 1 + \frac{3}{2} \cdot \varepsilon, \\ \text{bei der Strömungsmethode (THIELE)} & 1 + 2 \cdot \varepsilon. \end{cases}$

<sup>2)</sup>  $\delta_1 = \frac{p_1 - p_A}{p} \cdot 100$ ,  $\delta_2 = \frac{p_2 - p_A}{p} \cdot 100$ .

Berechnet man noch aus den Partialdrucken der Moleküle deren Dampfdruckformel

$$\log p_M = -\frac{6540}{T} + 7.82$$

und extrapoliert sie auf den Siedepunkt bei 760 mm:  $883^\circ C = 1156^\circ \text{abs}$ . [nach C. T. HEYCOCK und LAMPLough<sup>1)</sup>], so findet man

$$p_M = 145 \text{ mm.}$$

Gleichung (I) liefert

$$p_A = 614 \text{ mm},$$

Gleichung (II) liefert

$$p_A = 665 \text{ mm.}$$

So wird der Gesamtdruck im Falle (I) 759 mm, im Falle (II) 810 mm, statt 760 mm. In dieser Übereinstimmung<sup>2)</sup>, die ohne Berücksichtigung der Molekülbildung mit keiner der Dampfdruckformeln des *Na* zu erreichen ist, sehen wir eine starke Stütze für unsere Ansicht, dass die Assoziation der Atome zu Molekülen nicht vernachlässigt werden darf, wie es bisher stets geschehen ist. Wir halten daher Formel (I) und (II) für die zur Berechnung der Partialdrucke der *Na*-Atome derzeit beste (vgl. auch folgenden Abschnitt 6). Andererseits erwächst nunmehr die Forderung, neue Messungen des Verhältnisses  $\frac{C_p}{C_v}$  und der Dichte von gesättigtem *Na*-Dampf bei hohen Temperaturen auszuführen und unsere Ergebnisse auf diese Weise zu kontrollieren. Auch lässt sich der Prozentgehalt der Moleküle bei mittleren Temperaturen sicherlich mit den neuen STERNSchen Methoden der Atomstrahlmessungen bestimmen, z. B. könnte man die wesentlich geringere Geschwindigkeit zweiatomiger Moleküle gegenüber den einatomigen gleicher Temperatur ausnutzen, wenn man die geistreiche Methode von STERN<sup>3)</sup> zur Aussortierung und quantitativen Messung von Molekülen verschiedener Geschwindigkeit verwertet.

Schliesslich ist durch Vergleich der optisch gemessenen  $p$ -Werte — bzw. der für  $p$  gefundenen Formeln, siehe S. 173 — mit den Partialdrucken der *Na*-Atome  $p_A$  — bzw. mit den für sie gefundenen Formeln

<sup>1)</sup> C. T. HEYCOCK und LAMPLough, Pr. chem. Soc. **28**, 3. 1912. <sup>2)</sup> Eine bessere Übereinstimmung als 1 bis 2 % ist natürlich als zufällig anzusehen, zumal gegen die Zuverlässigkeit der Siedepunktsbestimmung von HEYCOCK und LAMPLough (loc. cit.) z. B. von H. ROWE (Phil. Mag. **3**, 534. 1927) Bedenken geltend gemacht worden sind, so dass eine Wiederholung mit sorgfältig gereinigtem *Na* und unter Ausschluss reagierender Gase wünschenswert ist. <sup>3)</sup> O. STERN, Z. Physik **39**, 751. 1926. B. LAMMERT, Z. Physik **56**, 244. 1929.

(I) und (II), S. 177 — die Oszillatorenstärke (beider *D*-Linien zusammen)  $f = \frac{p}{p} = \frac{\mathfrak{N}}{N}$  zu berechnen; die Proportionalität von  $p$  mit dem Dampfdruck  $p$  ist ja durch Berücksichtigung der Molekülbildung wegen des möglichst klein gewählten Wertes von  $D$  nicht verloren gegangen (vgl. auch unten S. 183). So ergibt sich  $f = 1.07 \pm 0.07$ ; die hierbei verwendeten Werte von  $\mathfrak{N}$  werden auch durch neuere Messungen von R. MINKOWSKI<sup>1)</sup> und von J. WEILER<sup>2)</sup> bestätigt<sup>3)</sup>. Dieser Wert von  $f$  ist etwas grösser als der quantenmechanisch berechnete Wert (0.98, siehe S. 173). An den Messungen selbst kann dies nicht liegen, da drei Versuchsreihen mit drei verschiedenen Apparaturen (in Breslau, Hamburg und Tübingen) das gleiche Ergebnis hatten, möglicherweise aber ist die Auswertung noch verbessерungsbedürftig, da das für die magnetorotatorischen Messungen verwendete Magnetfeld sekundäre Störungen hervorrufen kann. Vielleicht bringt eine Neubestimmung des  $f$ -Wertes der *D*-Linien durch direkte Dispersionsmessungen an gesättigtem Dampf, die, wie wir hören, im optischen Institut in Leningrad beabsichtigt sind, Aufklärung. Allerdings beruht der oben aus den Messungen von  $\mathfrak{N}$  berechnete relativ grosse  $f$ -Wert 1.07 auf der Richtigkeit des berechneten Molekülp Prozentgehalts und der dabei benutzten Dissoziationswärme  $D_{Na} = 18$  Cal. Ist diese und der wahre Prozentgehalt der Moleküle kleiner, so wird auch  $f$  kleiner, nähert sich dem heute vorliegenden theoretischen Wert und würde ihn praktisch erreichen, wenn bei den von L.-M. und von ihren Nachfolgern benutzten Temperaturen der Prozentgehalt der Moleküle zu vernachlässigen ist (vgl. S. 173). Andererseits ist die quantenmechanische Berechnung insofern noch provisorisch,

<sup>1)</sup> R. MINKOWSKI, Z. Physik 36, 839. 1926. <sup>2)</sup> J. WEILER, Ann. Physik 3, 361. 1929 (Diss., Tübingen). Die hier angegebene Formel

$$\log(p \cdot T^{1.178}) = -\frac{26000}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11.288$$

ist durch einen Druckfehler etwas entstellt; wie uns Herr SCHÜTZ auf unsere Anfrage freundlicherweise mitteilte, muss im Zähler des ersten Gliedes auf der rechten Seite 25885 statt 26000 stehen.

<sup>3)</sup> Nach einer ähnlichen, aber etwas vereinfachten optischen Methode hat M. WEINGEROFF (Z. Physik 45, 416. 1927) den Gradienten der optischen Dampfdruckkurve bestimmt; der von ihm gefundene

Wert  $l'_0 = 24900$  (mit  $C_k = 7.30$ ,  $b = \frac{C_p - C_k}{R} = -1.178$ ) weicht zwar um 3 bis 4 %

von den anderen optisch gemessenen Werten von  $l'_0$  und denen der *Na*-Dampfdruckformel ab, doch liegt diese Abweichung noch innerhalb der Messfehler der nicht sehr genauen WEINGEROFFSchen Methode, wie Herr W. selbst uns schriftlich mitteilte.

als sie für das *Na*-Atom ein wasserstoffähnliches Modell verwendet, in dem das auf das Leuchtelektron wirkende Kraftfeld durch Benutzung der wahren *Na*-Terme approximiert ist; in diesem Modell ist z. B. der Übergang von dem  $3_1$ -Zustand (dem Normalzustand) in den  $2_2$ -Zustand „erlaubt“, während er im wahren *Na*-Atom nicht vorkommen kann, da ja die  $2_2$ -Bahnen von den inneren Elektronen vollständig besetzt sind. Man kann daher zweifelhaft sein, wie weit die aus jenem Modell berechneten Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten, z. B. die der *D*-Linien, mit denen des wahren *Na*-Atoms übereinstimmen. Die berechneten Relativwerte der höheren Glieder der Hauptserie stimmen allerdings bis auf einige Prozent mit den Messungen von FILIPPOW und PROKOFJEW<sup>1)</sup> überein.

## 6. Berechnung der Verdampfungswärme und der chemischen Konstante.

Wir berechnen nunmehr die chemische Konstante nach der bekannten Gleichung für einatomige Stoffe:

$$\log p_{\text{Atm}} = - \frac{l_0}{4.573} \cdot \frac{1}{T_s} + \frac{C_p}{R} \cdot \log T_s - \frac{1}{4.573} \cdot \int_0^{T_s} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \cdot dT + i$$

und wenden sie gerade wie SIMON und ZEIDLER (loc. cit.) auf den Schmelzpunkt des *Na*  $T_s = 371$  an.

Dabei entnehmen wir den Dampfdruck bei dieser Temperatur unserer Formel (2):

$$\log p_{\text{Atm}} = - \frac{l'_0}{4.573} \cdot \frac{1}{T_s} - \frac{C_k - C_p}{R} \cdot \log T_s + C - \log 760.$$

Die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt ergibt sich aus der Gleichung

$$l_0 = l'_0 + (C_p - C_k) T_s + Q_s - C_p \cdot T_s + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT,$$

wobei  $C_p = \frac{5}{2} \cdot R = 4.963$ , die Schmelzwärme<sup>2)</sup>  $Q_s = 600$  und

$$\int_0^{T_s} C_p \cdot dT = U_0 - U = 2065$$

nach SIMON und ZEIDLER<sup>3)</sup> gesetzt werde. So wird

$$l_0 = l'_0 - C_k \cdot 371 + 2665.$$

Die den verschiedenen Dampfdruckformeln entsprechenden Werte von  $l_0$  sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Betrachten wir zunächst

<sup>1)</sup> A. FILIPPOW und W. PROKOFJEW, Z. Physik **56**, 458. 1929. <sup>2)</sup> I. IITHAKA, Sci. Rep. Tohoku **8**, 99. 1919. <sup>3)</sup> F. SIMON und W. ZEIDLER, Z. physikal. Ch. **123**, 383. 1926.

Tabelle 4. Verdampfungswärme des Na beim absoluten Nullpunkt.  
 $I_0 = I_0' - C_k \cdot T_s + Q_e + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT = I_0' - C_k \cdot 371 + 600 + 2065.$

Nach Messungen von	$\alpha)$ $C_k = 7.98$			$\beta)$ $C_k = 7.30$			$\gamma)$ $C_k = 6.30$		
	$b = -\frac{C_k - C_p}{R} = -1.52$			$b = -\frac{C_k - C_p}{R} = -1.178$			$b = -\frac{C_k - C_p}{R} = -0.6794$		
	$I_0 = I_0' - 295$			$I_0 = I_0' - 43$			$I_0 = I_0' + 328$		
	$I_0'$	$I_0$	Mittelwert	$I_0'$	$I_0$	Mittelwert	$I_0'$	$I_0$	$I_0$
A. Ohne Berücksichtigung von Molekülbildung.									
HABER-ZISCH, 1921 . . . . .	26959	26664	—	26420	26377				
LADENBURG-MINKOWSKI, 1921 . . . . .	26432	26137	—	26005	25962				
RODEBUSH-DE VRIES (bei hohen Temperaturen) . . . . .	26993	26698							
RODEBUSH-DE VRIES (bei tiefen Temperaturen) . . . . .	26031	25736							
EDMONDSON-EGERTON, 1927 . . . . .	26246	25951	$\left. \begin{array}{l} 26028 \\ 26105 \end{array} \right\}$	25775	25732	$\left. \begin{array}{l} 26167 \\ 26124 \end{array} \right\}$	25928		
THIELE, 1929 . . . . .	26400	—	—	—	—	—			
HABER-ZISCH-EDMONDSON-EGERTON . . . . .	—	—	—	—	—	—	(EDMONDSON-EGERTON selbst berechnen: 25815)		
B. Mit Berücksichtigung der Molekülbildung.									
EDMONDSON EGERTON . . . . .	—	—	—	—	25718	25675			
THIELE . . . . .	—	—	—	—	25772	25729			
EDMONDSON-EGERTON-THIELE . . . . .	—	—	—	—	26077	26034			
Endwert: <b>26000</b> $\pm$ 130.					25480	—			25808

die Werte unter *A* der Tabelle 4, die ohne Berücksichtigung der Molekülbildung berechnet sind. Die genauesten Werte sind nach unserer Meinung die von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE. Sie liegen sehr dicht an 26 Cal (L.-M. hatten 1921 25·9 berechnet). Mit welchem Wert von  $C_k$  man rechnet, hat wenig Einfluss. Mit  $C_k = 7\cdot98$  folgt  $26028 \pm 77$ , mit  $C_k = 7\cdot30$   $25828 \pm 196$ , mit  $C_k = 6\cdot30$  25815. Der optisch gemessene Wert von L.-M. (vgl. die Formeln S. 173) stimmt mit den genannten Werten innerhalb weniger Promille überein (mit  $C_k = 7\cdot98$  ergibt sich 26137, mit  $C_k = 7\cdot30$  25962). Aber auch bei Berücksichtigung der Moleküle (mit  $D_{Na_2} = 18000$  berechnet) verändert sich  $l_0$  nur wenig. Der zuverlässigste Wert scheint uns der aus den gesamten Messungen von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE abgeleitete:  $l_0 = 26034$  (mit  $C_k = 7\cdot30$ ); auch mit diesem stimmt der optisch gemessene Wert vollständig überein. Andererseits zeigt der Unterschied des aus den Messungen von EDMONDSON und EGERTON oder von THIELE allein berechneten Wertes gegen 26034 von etwa 1 %, dass die Messgenauigkeit bzw. das untersuchte Temperaturintervall nicht gross genug sind, um eine grössere Genauigkeit als 1 % zu gewährleisten<sup>1)</sup>. Wir möchten vorläufig  $26\cdot0 \pm 1/2\%$  Cal als sichersten Wert bezeichnen, bis der Prozentgehalt der Moleküle und der Wert von  $C_k$  im Temperaturintervall der Dampfdruckmessungen direkt gemessen sein werden.

Für die chemische Konstante ergibt sich aus den obigen Gleichungen die Formel

$$\begin{aligned} i &= C - \log 760 - \frac{C_k}{R} (\log T_s + \log e) \\ &+ \frac{1}{4\cdot573} \cdot \frac{1}{T_s} (Q_s + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT) + \frac{1}{4\cdot573} \cdot \int_0^{T_s} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \cdot dT \\ &= C - 2\cdot8808 - 1\cdot5132 \cdot C_k + \frac{1}{4\cdot573 \cdot 371} (600 + 2065) + \frac{8\cdot26}{4\cdot573}, \end{aligned}$$

indem wir ausser den bereits benutzten Daten den Wert des Doppelintegrals  $\left( \frac{A - A_0}{T_s} = \frac{3065}{371} = 8\cdot26 \right)$  wieder der Arbeit von SIMON und ZEIDLER entnehmen. Diese Formel ist zum praktischen Rechnen

<sup>1)</sup> Aus der von RODEBUSH berechneten Dampfdruckformel (vgl. S. 166, Anm. 2 und S. 172, Anm. 1) folgt mit  $C_k = 7\cdot44$  und  $l'_0 = 26200$ :  $l_0 = 26103$ , also in guter Übereinstimmung mit unseren Werten.

besonders bequem, weil von den Dampfdruckmessungen nur das konstante Glied  $C$  der Dampfdruckformel explicite eingeht; implicite ist natürlich auch der Wert der Verdampfungswärme und die ganze Dampfdruckkurve verwertet.

Tabelle 5. Die chemische Konstante des Na.

$$i = C - \log 760 - \frac{C_k}{R} (\log T_s + \log e) + \frac{1}{4.573} \cdot \frac{1}{T_s} (Q_s + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT) + \frac{1}{4.573} \cdot \int_0^{\infty} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p$$

$$= C - 2.8808 - C_k \cdot 1.5132 + \frac{1}{4.573 \cdot 371} \cdot (600 + 2065) + \frac{8.261}{4.573}$$

$$i_{\text{theor}} = -1.588 + 1.5 \cdot \log 23.0 + \log 2 = 0.455 + 0.303 = 0.758.$$

Nach den Messungen von	$C$	$i$	Mittelwert	$i - i_{\text{theor}}$	Mittelw.
I. ohne Berücksichtigung von Molekülbildung.					
a) mit $C_k = 7.98$ . $i = C - 11.579$ .					
HABER-ZISCH . . . . .	12.571	0.992			
RODEBUSH-DE VRIES (hohe Temperaturen) . . . . .	12.649	1.070			
RODEBUSH-DE VRIES (tiefe Temperaturen) . . . . .	12.243	0.664			
EDMONDSON-EGERTON . . . . .	12.334	0.755	0.808	-0.003	+0.083
THIELE . . . . .	12.439	0.860		+0.102	
$\beta)$ mit $C_k = 7.30$ . $i = C - 10.550$ .					
HABER-ZISCH . . . . .	11.435	0.885			
EDMONDSON-EGERTON . . . . .	11.205	0.655	0.750	-0.103	+0.088
THIELE . . . . .	11.396	0.846			-0.001
$\gamma)$ mit $C_k = 6.30$ . $i = C - 9.0545$ .					
HABER-ZISCH und EDMONDSON-EGERTON <sup>1)</sup> . . . . .	9.7255	0.671	—	—0.087	
II. mit Berücksichtigung der Molekülbildung.					
$\beta)$ mit $C_k = 7.30$ . $i = C - 10.550$ .					
EDMONDSON-EGERTON . . . . .	11.177	0.627	—	—0.131	
THIELE . . . . .	11.235	0.685	—	—0.073	
EDMONDSON-EGERTON und THIELE	11.329	0.779	—	+0.021	
$\gamma)$ mit $C_k = 6.30$ . $i = C - 9.0545$ .					
EDMONDSON-EGERTON und THIELE	9.725	0.670	—	—0.088	

1) Indem EDMONDSON-EGERTON für das Doppelintegral 8.14 setzen, während wir den Wert 8.26 benutzen, berechnen sie selbst mit dem gleichen  $C$ -Wert  $i = 0.630$ , so dass  $i - i_{\text{theor}} = -0.128$  wird.

Die aus den verschiedenen Dampfdruckformeln bzw. den verschiedenen  $C$ -Werten berechneten Werte der chemischen Konstante und die Abweichungen der uns am genauesten erscheinenden Werte vom theoretischen Wert

$$i_{\text{theor}} = -1.588 + 1.5 \cdot \log 23.0 + \log 2 = 0.455 + 0.303 = 0.758$$

finden sich in Tabelle 5. Die Fehlergrenzen, die durch die Dampfdruckmessungen entstehen, ersieht man wohl am besten aus dem Vergleich der Werte nach EDMONDSON und EGERTON und nach THIELE: darnach sind Abweichungen  $\pm 0.10$  vom Mittelwert möglich; der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist kleiner. Berücksichtigt man ausserdem den durch die Unsicherheit von  $C_k$  entstehenden Fehler ( $\pm 0.03$ ) und den des Doppelintegrals ( $\pm 0.02$ ), so hat man im ganzen mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0.1$  zu rechnen.

Als zuverlässigsten Wert sehen wir wieder den aus den kombinierten Messungen von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE mit  $C_k = 7.30$  unter Berücksichtigung der Molekülbildung berechneten Wert  $i = 0.779 \pm 0.1$  an, der sich vom theoretischen  $i = 0.758$  nur um 0.02 unterscheidet<sup>1)</sup>. Mit  $C_k = 6.30$  folgt aus denselben Messungen  $i = 0.670$  und  $i - i_{\text{theor}} = -0.088$ . Eine endgültige Aussage wird erst möglich sein, wenn die fehlenden direkten Messungen des Prozentgehaltes der Moleküle und des Wertes von  $C_k$  bei höheren Temperaturen vorliegen. Aber das grosse, bereits vorhandene Beobachtungsmaterial und dessen Diskussion für verschiedene möglichen Werte von  $C_k$  und ohne ebenso wie mit Berücksichtigung der Assoziation zu Molekülen lehrt nach Tabelle 5, dass die chemische Konstante  $i$  des Na jedenfalls grösser ist als der „klassische“ Wert  $i^* = -1.587 + 1.5 \log 23.0 = +0.455$  und dass der Unterschied  $i - i^*$  „wahrscheinlich“ zwischen 0.2 und 0.4 liegt. Zugleich ist also auch beim Na erwiesen, dass für das untersuchte Gleichgewicht der Kerndrall keine Rolle spielt (vgl. S. 162, Anm. 1).

### 7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Beschreibung neuer Dampfdruckmessungen des Na nach einer verfeinerten Strömungsmethode mit vakuum-destilliertem Na zwischen  $614^\circ$  und  $771^\circ$  abs., Genauigkeit 1 bis 2 %. Diese Messungen lassen sich gut darstellen durch die Formeln

<sup>1)</sup> Aus der von RODEBUSH berechneten Dampfdruckformel (siehe S. 166, Anm. 2 und S. 172, Anm. 1) folgt  $i = 0.818$  und  $i - i^* = +0.36$  (dabei ist  $C_k = 7.44$ , gesetzt und Molekülbildung nicht berücksichtigt).

$$\log(p \cdot T^{1.52}) = -\frac{26400}{4.573} \frac{1}{T} + 12.439$$

bzw.

$$\log(p \cdot T^{1.178}) = -\frac{26167}{4.573} \frac{1}{T} + 11.396.$$

2. Berechnung der Konstante  $K_p$  des Gleichgewichts  $2 Na \rightleftharpoons Na_2$  und der Partialdrucke der  $Na$ -Atome und der  $Na_2$ -Moleküle unter der Annahme einer Dissoziationswärme  $D_{Na_2} = 18000$  cal.

3. Die Partialdrucke der  $Na$ -Atome zwischen  $496^\circ$  und  $771^\circ$  abs. (nach Messungen von EDMONDSON und EGERTON bei tiefen und nach den neuen Messungen von THIELE bei höheren Temperaturen) werden bei Berücksichtigung des berechneten Anteils der Moleküle am besten dargestellt durch die Gleichung

$$\log p_{Na} = -\frac{26077}{4.573} \frac{1}{T} - 1.178 \log T + 11.329.$$

Bei dem „Siedepunkt“  $1156^\circ$  abs. ergibt sich so  $p_{Na} = 614$  mm,  $p_{Na_2} = 145$  mm, also wird  $p_{Na} + p_{Na_2} = 759$  mm.

4. Aus den „optischen“ Dampfdruckmessungen der Magnetoration an den  $D$ -Linien von LADENBURG-MINKOWSKI und ihrer Nachfolger (zwischen  $509^\circ$  und  $695^\circ$  abs.) folgt Proportionalität des fiktiven Dampfdrucks  $\mathfrak{p}$  der Ersatzoszillatoren der  $D$ -Linien mit dem wahren Dampfdruck  $p$ . Für den Proportionalitätsfaktor, die „Oszillatorenstärke“ der  $D$ -Linien, ergibt sich ohne Berücksichtigung des Molekülgehalts

$$f_{D_1+D_2} = \frac{\mathfrak{p}}{p} = \frac{\mathfrak{N}}{N} = 1.00 \pm 0.05.$$

Berücksichtigt man den mit der Dissoziationswärme  $D = 18000$  cal berechneten Anteil der Moleküle und benutzt zur Berechnung der Atomzahl  $N$  die unter 3. angegebene Dampfdruckformel, so folgt

$$f_{D_1+D_2} = 1.07 \pm 0.05.$$

5. Die Verdampfungswärme der  $Na$ -Atome beim absoluten Nullpunkt wird

$$l_0 = 26000 \pm 130 \text{ cal},$$

die chemische Konstante des  $Na$

$$i = 0.78 \pm 0.10$$

und der Unterschied gegen den theoretischen Wert nach SACKUR-TETRODE-STERN  $i^* = -1.588 + 1.5 \log M = +0.455$ :

$$i - i^* = +0.32 \pm 0.10.$$

Dies ist in quantitativer Übereinstimmung mit SCHOTTKYS Theorie, nach der der Unterschied gleich dem  $\log g$  sein soll, da das Quantengewicht der *Na*-Atome im Normalzustand  $g=2$  ist.

Sowohl der Wert der Verdampfungswärme wie der der chemischen Konstante ist praktisch unabhängig davon, ob man die spezifische Wärme des flüssigen Natriums  $C_k = 7 \cdot 98$  oder  $= 7 \cdot 30$  setzt und ob man den Gehalt der Moleküle vernachlässigt oder ihn mit der Dissoziationswärme  $D_{Na_2} = 18000$  cal berechnet.

---

Dem Chemiesonderausschuss der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft gebührt unser aufrichtiger Dank für die Mittel zur Beschaffung eines Teils der benutzten Apparate.

---

## Nebervalenz und Kristallbau.

Von

Eduard Hertel.

(Mitbearbeitet von Kurt Schneider.)

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts  
der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 30.)

Die Kristallstruktur von 4,6-Dinitro-1,3-xylool, *m*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol, *o*-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitrophenol und 1,3,5-Trinitrobenzol wurde röntgenographisch untersucht und unter Hinzuziehung chemischer Gesichtspunkte diskutiert.

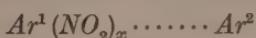
Die Aufgabe der Strukturerforschung, die gegenseitige Lage der Moleküle und Atome im Kristall zu ermitteln, findet im Sinne der strengen Strukturtheorie ihre ideale Lösung, wenn es gelingt, hypothesenfrei die Koordinaten der Schwerpunktslagen der Atome im Kristallgitter in bezug auf ein Achsenystem zu bestimmen. Auf dem Gebiet der organischen Verbindungen konnten bisher nur vereinzelt vollständige Strukturbestimmungen durchgeführt werden, während man in den weitaus meisten Fällen bestenfalls bis zur Bestimmung der Raumgruppe gelangte. Es erhebt sich die Frage, ob man auf die Ausbildung von Vorstellungen über den Kristallbau organischer Verbindungen ganz verzichten soll, wenn die experimentellen oder theoretischen Methoden zur idealen Lösung des Problems nicht ausreichen, oder ob es Wert — zumindest heuristischen Wert — hat, über die Ergebnisse kristallographisch-röntgenographischer Bestimmungen hinaus den Kristallbau komplizierterer Verbindungen zu diskutieren. Hierbei können unsere Kenntnisse von der Verkettung der Atome im Molekül, wie sie durch die chemische Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird, und von der Raumbeanspruchung der Atome wichtige Dienste leisten. Erinnert sei an die Arbeiten von W. H. BRAGG<sup>1)</sup> und seiner Schule, die in der Strukturermittlung von Naphthalin und seinen Abkömmlingen verschiedentlich zu Erfolgen führten. Wir möchten vorschlagen, auch die Nebervalenzkräfte zu berück-

---

<sup>1)</sup> W. H. BRAGG, Pr. phys. Soc. London **34**, 33. 1921.

sichtigen, die von bestimmten Atomen bzw. Atomgruppen in den Molekülen ausgehen und spezifische Wirkungen ausüben. In diesem Sinne könnte man als eine vorläufige Strukturbestimmung die Aufstellung eines Modells des Kristallbaues gelten lassen, das im Einklang mit allen kristallographischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes steht. Soweit die Ableitung durch rein geometrische Auswertung der Röntgendiagramme und Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen durchgeführt worden ist, kann sie durch Diskussion der Intensitätseffekte kontrolliert werden.

Wir wollen in einigen Arbeiten die Bestimmungen mitteilen, die wir an Stoffen vorgenommen haben, die sich durch ausgeprägte Be-tätigung von Restaffinitäten auszeichnen. Es ist bekannt, dass aromatische Kohlenwasserstoffe und Amine, Phenole und deren Äther usw. charakteristische Molekülverbindungen eingehen können mit aromatischen Polynitrokörpern, in denen mindestens zwei Nitrogruppen am gleichen Kern in meta- oder para-Stellung zueinander stehen. Auf Grund umfassenden experimentellen Materials sind A. WERNER<sup>1)</sup> und P. PFEIFFER<sup>2)</sup> zu der Auffassung gelangt, dass das Zustandekommen solcher Molekülverbindungen auf die Absättigung von Restaffinitäten zurückzuführen ist, die von den Nitrogruppen der nitroiden Komponente einerseits und den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen der anderen Komponente andererseits ausgehen. Die übliche bildliche Darstellung der Konstitution solcher Molekülverbindungen



symbolisiert nur, welche Gruppen für das Zusammentreten der Komponenten verantwortlich gemacht werden, ohne über die Art der Bindung etwas aussagen zu können. Um über die Wirkungsweise der Nebenvalenz der Nitrogruppen etwas zu erfahren, haben wir zunächst den Kristallbau einiger typischer Nitrokörper der aromatischen Reihe untersucht. Unser Ziel war, zu ermitteln, ob die Restvalenzkräfte, die zum Zustandekommen der Molekülverbindungen führen, auch beim Aufbau des Kristallgitters der Komponenten massgeblichen Einfluss haben. Sollte das der Fall sein, so könnte man die Erfahrungen, die man an den Komponenten sammelt, bei der Diskussion des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Molekülverbindungen verwerten.

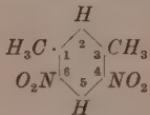
<sup>1)</sup> A. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4324. 1909.      <sup>2)</sup> P. PFEIFFER, Lieb. Ann. **412**, 253. 1917.

#### 4, 6-Dinitro-1, 3-xylol.

Als Ergebnis der im experimentellen Teil (siehe unten) niedergelegten kristallographischen und röntgenographischen Vermessung des 4, 6-Dinitro-1, 3-xylols erhalten wir: Der Elementarkörper des monoklin kristallisierenden Stoffes hat die Abmessungen:

$$J_a = 11 \cdot 5 \text{ \AA}, \quad J_b = 5 \cdot 49 \text{ \AA}, \quad J_c = 7 \cdot 2 \text{ \AA}, \quad \beta = 98^\circ$$

und enthält zwei Formelgewichte  $C_8H_8N_2O_4$ . Die Translationsgruppe ist einfach primitiv. Die einzige systematische Auslöschung ist  $(0\ k\ 0)$ , wenn  $k$  ungerade ist. Wenn diese Auslöschung durch die Raumgruppe bedingt ist, kommen die Raumgruppen  $C_{2h}^2$  oder  $C_2^2$  in Frage. Wenn auch die Wachstumsform, die Form von Flüssigkeitseinschlüssen und Ätzfiguren für die Zugehörigkeit zur holoedrischen Klasse sprechen, wollen wir doch die Möglichkeit des Vorliegens von schwer erkennbarer Hemimorphie nicht ausschliessen. Beiden Raumgruppen gemeinsam sind Scharen von Helicodigyren parallel zur ausgezeichneten  $b$ -Achse.  $C_{2h}^2$  hat außerdem noch Scharen von Spiegelebenen parallel  $(0\ 1\ 0)$ , die  $C_2^2$  fehlen. Wenn die Strukturformel in der üblichen Schreibweise:



sicherlich ein falsches Bild von der Eigensymmetrie der Molekel im kristallisierten Aggregatzustand gibt, so stellt sie doch die Art der Atomverkettung im Molekül zweifellos richtig dar. Auf Grund unserer Kenntnisse von der Raumbeanspruchung der Atome lassen sich die Abmessungen des Moleküls annähernd ermitteln. Unter Zugrundelegung der Daten, die von K. LONSDALE-YARDLEY<sup>1)</sup> an Hexamethylbenzol gewonnen wurden, berechnen wir in Richtung 1 bis 3 den Wert etwa 8 Å, in Richtung 2 bis 5 etwa 6 Å, während wir in Richtung 4 bis 6 auf etwa 9 Å schätzen. Es dürfte nicht anzunehmen sein, dass eine in der „Ringebene“ des Moleküls gelegene Richtung in die Richtung der kurzen (noch dazu kantenzentrierten)  $b$ -Achse ( $J_b = 5 \cdot 49 \text{ \AA}$ ) fällt. Legen wir den Schwerpunkt eines Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt und die Ringebene des Moleküls in die Ebene  $(0\ 1\ 0)$ , so dass die Richtung 2 bis 5 (6 Å) mit der  $c$ -Achse ( $J_c = 7 \cdot 2 \text{ \AA}$ ) zusammenfällt, so würden in dieser Richtung im Abstand  $I_c$  und in Richtung der  $a$ -Achse (im Winkel  $98^\circ$  dazu) im Abstand  $J_a$  die Schwer-

<sup>1)</sup> K. LONSDALE-YARDLEY, Z. Krist. 70, 387. 1929.

punkte identischer Moleküle folgen. Durch Ausführung der von den Raumgruppen geforderten Schraubung wird das zweite Molekül II des Elementarkörpers in der Höhe  $\frac{J_b}{2}$  oberhalb des ersten plaziert (Fig. 1).

Das I identische Molekül folgt im Abstand  $J_b = 5 \cdot 49 \text{ \AA}$ . Bei dieser Anordnung liegen die Nitrogruppen des Moleküls I in Nachbarschaft der Ringkohlenstoffatome 1 und 3 des Moleküls II, und die Nitrogruppen des Moleküls II in Nachbarschaft der entsprechenden Kohlenstoffatome von I, so dass die Restaffinitäten entsprechend ihrem chemischen Charakter abgesättigt werden. In Richtung der  $b$ -Achse bildet sich durch die Schraubung ein Kettenbaustein, dessen Zustandekommen chemisch gedeutet werden kann. Durch Aneinanderlagerung der Kettenbausteine entsteht das ganze räumliche Gitter.

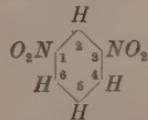
### *m*-Dinitrobenzol.

Ersetzt man im Molekül des geschilderten Dinitroxylols die Methylgruppen durch Wasserstoffatome, so gelangt man zum *m*-Dinitrobenzol. Dieses kristallisiert rhombisch-bipyramidal. Sein Elementarkörper hat in den Richtungen der drei kristallographischen Achsen die Identitätsperioden:

$$J_a = 13 \cdot 3 \text{ \AA}, \quad J_b = 14 \cdot 2 \text{ \AA}, \quad J_c = 3 \cdot 8 \text{ \AA}.$$

Er enthält vier Formelgewichte  $C_6H_4N_2O_4$ . Die Translationsgruppe ist einfach primitiv, die Raumgruppe wahrscheinlich  $V_h^{16}$  (siehe experimentellen Teil).

Die Abmessung des Moleküls von der Strukturformel



in Richtung 2 bis 5 dürfte nicht sehr vom Wert  $6 \text{ \AA}$  verschieden sein, in Richtung 1 bis 3 wird sie ungefähr  $9 \text{ \AA}$  betragen. Die auf der Ringebene senkrechte Richtung im Molekül wird mindestens  $3 \text{ \AA}$ , höchstens  $4 \text{ \AA}$  beanspruchen. Die Moleküle liegen also sicher so, dass diese dritte Richtung in die Richtung der  $c$ -Achse ( $J_c = 3 \cdot 8 \text{ \AA}$ ) fällt. Die Moleküle

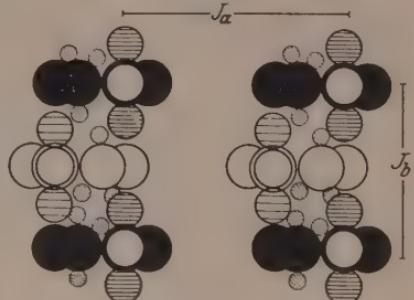


Fig. 1. Projektion des Modells von Dinitroxylol auf die Ebene (001).

müssen nun entsprechend den Symmetrieforderungen der Raumgruppe  $V_h^{16}$  in der Ebene (0 0 1) angeordnet werden. Die Raumgruppe lässt vier Bausteine von der Eigensymmetrie  $C_i$  oder  $C_s$  zu. Die Eigensymmetrie  $C_i$  kann das Molekül nicht haben, hingegen ist es möglich, dass durch die Richtung 2 bis 5 senkrecht auf der Ringebene eine Spiegelebene zu legen ist. Diese Spiegelebene im Molekül müsste parallel zu den Spiegelebenen (0 1 0) der Raumgruppe liegen. Damit ist die Orientierung des Moleküls gegenüber dem Achsenkreuz gegeben. Legen wir nun den Schwerpunkt eines orientierten Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt 0 0 0, so ergibt sich die Lage der drei anderen Moleküle im Elementarbereich durch Ausführung der Symmetrieeoperationen der Raumgruppe zu II:  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , III:  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ , IV:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ . Hierbei ist angenommen, dass die Kohlenstoffatome des Ringes nicht alle in einer Ebene liegen, so dass die Ringebene kein Symmetrieelement ist. (Unter Ringebene wollen wir eine Ebene verstehen, die durch das Molekül gelegt wird, so dass die Ringkohlenstoffatome mit kleinsten Abständen beiderseits gegen diese Ebene gelagert erscheinen.) In Richtung der  $b$ -Achse beträgt die Identitätsperiode  $14 \cdot 2 \text{ \AA}$ , die Ausdehnung des Moleküls etwa  $9 \text{ \AA}$ . In dieser Richtung liegt mit paralleler Spiegel- und Ringebene, aber an (1 0 0) gespiegelt und um die Gleitungskomponente  $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$  verschoben, ein zweites Molekül. Die Nitrogruppen dieses Moleküls II sind den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen (4 bzw. 6) des Moleküls I und den in der  $b$ -Richtung identischen Moleküls  $I_b$  (Fig. 2), sowie den in der  $c$ -Richtung identischen Molekülen  $I_c$  und  $I_{b,c}$  benachbart. Gleicherweise sind die Nitrogruppen des Moleküls I den Ringkohlenstoffatomen (4 bzw. 6) der angrenzenden Moleküle vom Typus II, die durch die Gleitspiegelung von I abgeleitet werden können, benachbart. In der Ebene (1 0 0) dehnt sich also ein Netz von Molekülen aus, die durch Absättigung von Nebervalenzkräften zwischen Nitrogruppen und Ringkohlenstoffatomen aneinander gebunden sein können.

In Richtung der  $a$ -Achse schliesst sich an das geschilderte Netz ein gleichbelastetes an, das durch Gleitspiegelung [Spiegelung an (0 0 1) in  $0 0 \frac{1}{4}$  bzw.  $0 0 \frac{3}{4}$  mit Gleitungskomponente  $\frac{a}{2}$ ] aus dem ersten abzuleiten ist (Fig. 2). Aus diesem geht durch die gleiche Symmetrieeoperation in Richtung der  $a$ -Achse ein drittes Netz hervor, das mit dem ersten identisch ist (Fig. 3). (Es sei bemerkt, dass die Ebene,

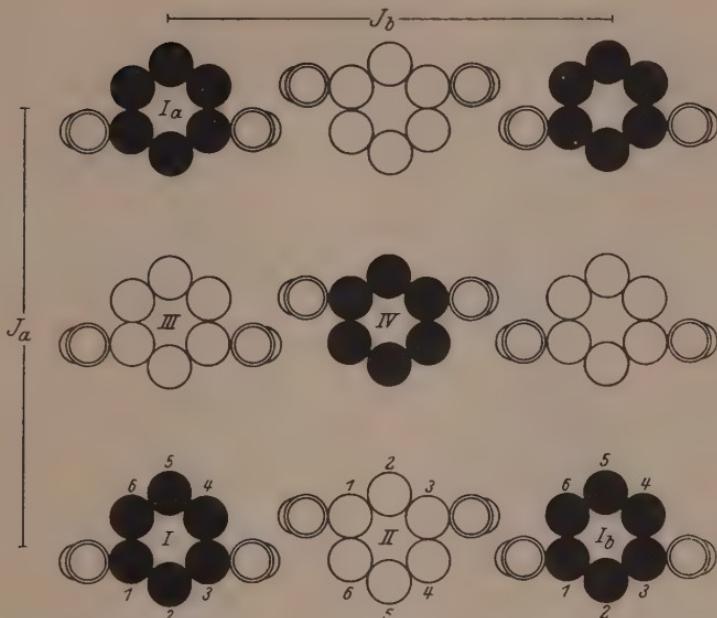


Fig. 2. Projektion des Modells von *m*-Dinitrobenzol auf die Ebene (001). Die hellgezeichneten Moleküle liegen um  $\frac{c}{2}$  oberhalb, bzw. unterhalb der Ebene, in der die dunkelgezeichneten sich befinden.

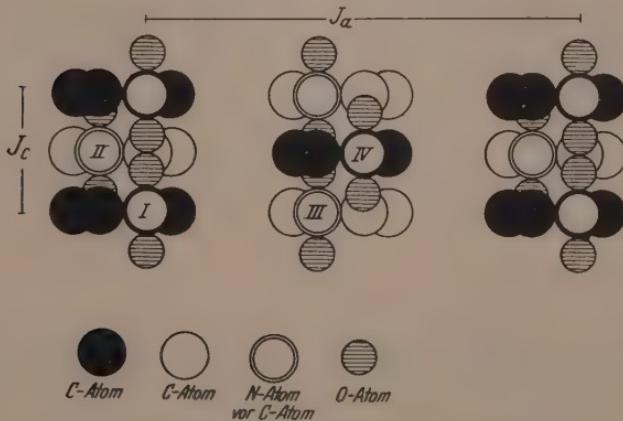


Fig. 3. Projektion des Modells von *m*-Dinitrobenzol auf die (010)-Ebene. Die hellgezeichneten Moleküle liegen um  $\frac{a}{2}$  vor bzw. hinter der Ebene, in der die dunkelgezeichneten sich befinden.

die durch die Schwerpunkte der drei Atome der Nitrogruppen bestimmt ist, nicht parallel der Ringebene zu liegen braucht, sie kann z. B. auch senkrecht darauf stehen, was wir sogar für wahrscheinlich halten.)

Ein Vergleich der Struktur des *m*-Dinitrobenzols mit der des Dinitroxylols zeigt, dass im ersten Falle, in dem die unbelasteten Ringkohlenstoffatome den Nitrogruppen von allen Seiten zugänglich sind, ein Netzbaustein entsteht, während bei Belastung der Ringkohlenstoffatome mit Methylgruppen nur ein Kettenbaustein gebildet werden kann.

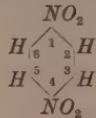
### *p*-Dinitrobenzol.

Die Kristalle des *p*-Dinitrobenzols gehören der monoklin-prismatischen Klasse an. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind

$$J_a = 11 \cdot 3 \text{ Å}, \quad J_b = 5 \cdot 5 \text{ Å}, \quad J_c = 5 \cdot 8 \text{ Å}, \quad \beta = 92^\circ 18'.$$

Er enthält zwei Formelgewichte  $C_6H_4N_2O_4$ . Die WEISSENBERG-Diagramme zeigen folgende systematische Auslöschungen: ( $h \ 0 \ l$ ) löscht aus, wenn  $h + l$  ungerade ist, ( $0 \ k \ 0$ ) löscht aus, wenn  $k$  ungerade ist. Es liegen also das einfache Translationsgitter und die Raumgruppe  $C_{2h}^5$  vor. Die Gleitungskomponente der Gleitspiegelungen an Ebenen parallel ( $0 \ k \ 0$ ) ist  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ .

Um das Modell des Kristallgitters aufzubauen, legen wir wieder den Schwerpunkt eines Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt 0 0 0 des monoklinen Koordinatensystems, und zwar mit der Ringebene parallel der Symmetrieebene (0 1 0) und mit der Richtung 1 bis 4 in Richtung der  $a$ -Achse, in der die längste Identitätsperiode  $J_a = 11 \cdot 3 \text{ Å}$  ermittelt wurde. Die Länge dieser Identitätsperiode stimmt gut mit der zu erwartenden Längsausdehnung des Moleküls überein:



Parallel zu I folgen in den Abständen der Identitätsperioden die I identischen Moleküle. Durch Anwendung der Gleitspiegelung an (0 1 0) mit der Gleitkomponente  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$  unter Berücksichtigung der Kantenzentrierung der  $b$ -Achse ergibt sich die Lage des Moleküls II zu  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  (Fig. 4 und 5). Molekül II ist das Spiegelbild von I, gespiegelt

an (0 1 0). Die Raumgruppe  $C_{2h}^5$  fordert bei zwei Molekülen im Elementarkörper die Eigensymmetrie  $C_i$  für das Molekül. Dies dürfte auch tatsächlich die Eigensymmetrie des *p*-Dinitrobenzolmoleküls sein, woraus folgt, dass die sechs Ringkohlenstoffatome und die Nitro-

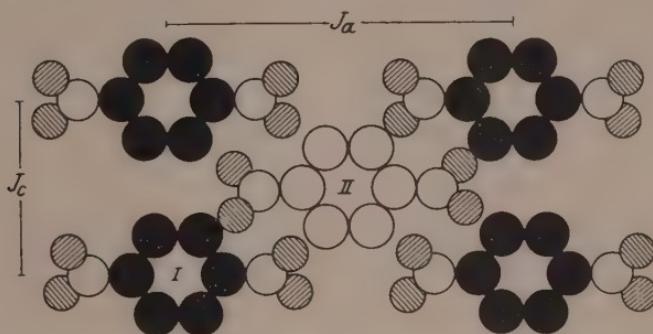


Fig. 4. Projektion des Modells von *p*-Dinitrobenzol auf die Ebene (0 1 0).

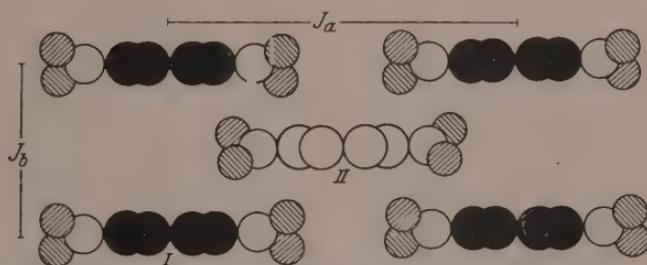


Fig. 5. Projektion des Modells des *p*-Dinitrobenzols auf die Ebene (0 0 1).

gruppen nicht in einer Ebene liegen, da durch Spiegelung an der (0 1 0)-Ebene das Moleköl nicht in sich selbst übergeht; sonst wäre das Gitter bei unserer Indizierung raumzentriert.

#### *o*-Dinitrobenzol.

Die Kristalle des *o*-Dinitrobenzols gehören ebenfalls der monoklin-prismatischen Klasse an. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind

$$J_a = 7 \cdot 95 \text{ Å}, \quad J_b = 13 \cdot 0 \text{ Å}, \quad J_c = 7 \cdot 45 \text{ Å}, \quad \beta = 112^\circ 7'.$$

Er enthält vier Formelgewichte  $C_6H_4N_2O_4$ . Translationsgruppe  $\Gamma_m$ , Raumgruppe  $C_{2h}^5$ . Es hat den Anschein, als ob das Aufbauprinzip des kristallisierten *o*-Dinitrobenzols von dem der vorstehend geschilderte-

derten Stoffe wesentlich abweicht. Dies kann in Beziehung dazu stehen, dass das *o*-Dinitrobenzol nicht befähigt ist, Molekülverbindungen mit aromatischen Körpern zu bilden. Ein Modell des Kristallgitterbaues des *o*-Dinitrobenzols können wir nicht angeben, da die Elementarkörperabmessungen zuwenig charakteristisch sind, und die Zahl der Formelgewichte verhältnismässig gross ist. Die Eigensymmetrie des Moleküls ist  $C_1$ .

### Vergleich der Strukturen.

Vergleicht man den im vorstehenden modellmässig geschilderten strukturellen Aufbau von *m*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol und 4,6-Dinitro-1,3-xylol miteinander, so sieht man, dass in allen Fällen die Nitrogruppen sich in räumlicher Nachbarschaft von solchen Ringkohlenstoffatomen angrenzender Moleküle befinden, die keine Nitrogruppen tragen. Beim *m*-Dinitrobenzol liegen die Nitrogruppen des Moleküls in der Flächenmitte der *b*, *c*-Ebene nahe an den Ringkohlenstoffatomen der Moleküle, die die Ecken besetzen. Beim Dinitroxylol ist diese Lagerung nicht möglich, weil die Ringkohlenstoffatome 1 und 3 mit Methylgruppen besetzt sind. Damit trotzdem eine möglichst grosse Annäherung der Nitrogruppen zu den Ringkohlenstoffatomen benachbarter Moleküle erzielt wird, findet eine Anordnung auf einer Schraubenachse statt. Bei der pseudoraumzentrierten Struktur des *p*-Dinitrobenzols sind die Nitrogruppen des „zentrierenden“ Moleküls umgeben von den Ringkohlenstoffatomen von je vier eckständigen Molekülen und umgekehrt. Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu der Annahme, dass die von den Nitrogruppen einerseits und den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen andererseits ausgehenden Nebervalenzkräfte sich bei der Kristallisation absättigen und dadurch die Struktur des Kristallgitters mitbestimmen, sei es, indem sie Kettenbausteine zu bilden veranlassen (Dinitroxylol), sei es, dass sie zur Bildung von Netzbausteinen (*m*-Dinitrobenzol) oder von Gitterbausteinen (*p*-Dinitrobenzol) führen.

### Über die Eigensymmetrie der Moleküle in Kristallen von Polynitrobenzolderivaten.

Von verschiedenen Forschern konnte festgestellt werden, dass die Eigensymmetrie der Moleküle aromatischer Verbindungen im kristallisierten Aggregatzustand geringer ist, als sich auf Grund der chemischen

Strukturformel erwarten liesse. Falls den Molekülen der Verbindungen im gasförmigen Aggregatzustand eine der Formel entsprechende Eigensymmetrie zukommt, müssen sie beim Übergang in das Kristallgitter eine „Verdrückung“ erleiden. Auch bei den von uns untersuchten Polynitrokörpern ist die Eigensymmetrie der Moleküle durchweg sehr gering. Während die Raumgruppe des *p*-Dinitrobenzols ein Symmetriezentrum für das Molekül fordert und die Raumgruppe des *m*-Dinitrobenzols eine Spiegelebene senkrecht zur Ringebene verlangt, hat das Molekül des Dinitroxylols entweder keine Eigensymmetrie oder seine Ringebene ist eine Spiegelebene, was wir aber nicht für wahrscheinlich halten. 2,6-Dinitrophenol kristallisiert rhombisch bipyramidal, Translationsgruppe  $\Gamma_0$ . Der Elementarkörper mit den Kanten  $J_a = 12 \cdot 1 \text{ \AA}$ ,  $J_b = 12 \cdot 7 \text{ \AA}$ ,  $J_c = 9 \cdot 5 \text{ \AA}$  enthält acht Formelgewichte  $C_6H_4N_2O_5$ . Die wahrscheinliche Raumgruppe  $V_h^{11}$  verlangt acht Bausteine der Eigensymmetrie  $C_1$ . Wir vermuten, dass die Hydroxylgruppe nicht symmetrisch zu den beiden benachbarten Nitrogruppen liegt, sondern sich einer von beiden zuneigt, wodurch eine Art Ringschluss zustande kommen kann. M. A. BREDIG und H. MöLLER<sup>1)</sup> fanden für die Pikrinsäure die Raumgruppe  $C_{2v}^5$ , die vier Bausteine von der Eigensymmetrie  $C_1$  verlangt. Da der Elementarkörper acht Formelgewichte  $C_6H_3N_3O_7$  enthält, müssen immer je zwei Moleküle einen unsymmetrischen Baustein bilden. Das von uns untersuchte *o*-Dinitrobenzol gehört der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  an, der Elementarkörper enthält vier Formelgewichte  $C_6H_4N_2O_4$ , von denen sich je zwei zu einem Baustein mit der Symmetrie  $C_1$  zusammenlagern. Herrn GEORG RÖMER, der seine Untersuchungen in anderem Zusammenhang mitteilen wird, verdanken wir die röntgenographische Strukturanalyse des kristallisierten 1,3,5-Trinitrobenzols. Die Abmessungen des rhombischen Elementarkörpers sind  $J_a = 12 \cdot 5 \text{ \AA}$ ,  $J_b = 27 \cdot 0 \text{ \AA}$ ,  $J_c = 9 \cdot 45 \text{ \AA}$ . Er enthält 16 Formelgewichte  $C_6H_3N_3O_6$ . Wenn die Bestimmung der Kristallklasse durch PERUZZI<sup>2)</sup> richtig ist, so dass Holoedrie vorliegt, gehört der Körper der Raumgruppe  $V_h^{11}$  an. Diese verlangt acht Bausteine der Symmetrie  $C_1$ , so dass also auch hier zwei Moleküle einen unsymmetrischen Baustein bilden.

<sup>1)</sup> M. A. BREDIG und H. MöLLER, Z. Krist. 71, 331. 1929. <sup>2)</sup> PERUZZI und WAGNER in P. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. IV, S. 16.

Bemerkung zu einer Arbeit von W. H. Bragg<sup>1)</sup> über die Kristallstruktur der drei Dinitrobenzole.

Sir W. H. BRAGG glaubte, bei Isomeren, wie *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol (Dioxybenzolen und anderen) aus den Abmessungen des Elementarkörpers eines Isomeren und den Achsenverhältnissen und Kristallwinkeln der anderen deren Elementarkörperabmessungen berechnen zu können. So gibt er für die Dinitrobenzole folgende Tabelle an:

	1, 2	1, 3	1, 4
$J_a$	7.95 Å	10.52 Å	14.5 Å
$J_b$	13.0 "	11.15 "	6.93 "
$J_c$	7.45 "	6.07 "	7.23 "
$\beta$	112° 7'	90°	92° 18'

Hiervon sind nur die Daten für die ortho-Verbindung experimentell ermittelt worden. Die experimentelle Bestimmung der Elementarkörperabmessungen für alle drei Stoffe durch uns ergab:

	1, 2	1, 3	1, 4
$J_a$	7.95 Å	13.3 Å	11.3 Å
$J_b$	13.0 "	14.2 "	5.55 "
$J_c$	7.45 "	3.82 "	5.8 "
$\beta$	112°	90°	92°
$Z$	4	4	2

In der ersten Kolonne finden wir die gleichen Werte wie BRAGG. Die beiden anderen Kolonnen zeigen völlige Verschiedenheit unserer Messungen und BRAGGS Berechnungen. Ein Vergleich der Elementarkörperabmessungen der drei Isomeren hat unseres Erachtens wenig Sinn, da die drei Stoffe in völlig verschiedenen Gittertypen kristallisieren. Beziehungen im Kristallbau der Stoffe lassen sich erst gewinnen, nachdem auf dem Wege über die Raumgruppenbestimmung Angaben bezüglich der gegenseitigen Lagerung der Moleküle gemacht worden sind.

#### Experimenteller Teil.

Die Kristallbaubestimmung der untersuchten Stoffe wurde mit Hilfe eines Röntgengoniometers nach WEISSENBERG-BÖHM durchgeführt. Zur Verwendung gelangte Kupfer-*K*-Strahlung. Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme erfolgte mit Hilfe der quadra-

1) W. H. BRAGG, J. chem. Soc. London **121**, 2772. 1922.

tischen Formen und machte keine Schwierigkeiten. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $\sin_{hkl}$ -Werten war durchweg befriedigend. Um Raum zu sparen, glauben wir auf eine Wiedergabe der Tabellen zur Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme verzichten zu dürfen, und begnügen uns mit der Registrierung der mit Sicherheit nachgewiesenen sowie der systematisch ausgelöschten Interferenzen. Von allen Stoffen wurden Drehaufnahmen um die kristallographischen Achsen als Drehachsen angefertigt, um nach der POLANYISCHEN Schichtlinienbeziehung die Elementarkörperkanten zu ermitteln. WEISSENBERG-Diagramme wurden von den Äquatoren der Hauptrichtungen aufgenommen. Aufnahmen von Schichtlinien höherer Ordnungen wurden nur dann angefertigt, wenn sie zur Bestimmung der Translationsgruppe oder der Raumgruppe notwendig zu sein schienen.

Der Radius unserer Kamera wurde mit Hilfe von DEBYE-Aufnahmen an Natriumchloridstäbchen ermittelt. Er betrug 35 mm.

### Dinitroxylol.

4,6-Dinitro-1,3-xylol vom Schmp. 93,5° liefert beim langsamen Abdunsten einer kaltgesättigten Lösung in Brombenzol schwach gelbliche, klare, durchsichtige Kristalle. Man kann gut ausgebildete Ein-kristalle ohne Wachstumsstörungen erhalten, wenn man sie nicht grösser als 1 bis 2 mm<sup>3</sup> werden lässt. Sie sind ausgezeichnet durch gut reflektierende ebene Begrenzungsfächen und scharfe Kanten. Alle untersuchten Kristalle zeigen deutlich zwei Wachstumszonen, deren Achsen senkrecht aufeinander stehen. Eine der Achsen dieser Zonen ist eine zweizählige Deckachse, die auf ihr senkrecht stehende Ebene eine Symmetrieebene. Der Kristall hat monokline Symmetrie. Die zweizählige Deckachse wird als *b*-Achse, die zweite makroskopisch wahrnehmbare Zonenachse als *c*-Achse bezeichnet, als dritte Achse wird die auf der *b*-Achse senkrechte Gerade gewählt, die der Fläche der *b*-Zone parallel läuft, deren Winkel gegen die *c*-Achse am wenigsten von 90° abweicht.

Gemessen wurden die Winkel der Flächennormalen mit einer Genauigkeit von etwa ± 5':

in der <i>b</i> -Zone:	in der <i>c</i> -Zone:
(1 0 0) : (1 0 1) 60° 55'	(1 0 0) : (1 1 0) 62° 59'
(1 0 1) : (0 0 1) 36° 55'	(1 1 0) : (1 1 0) 54° 2'
(0 0 1) : (1 0 1) 32° 5'	(1 1 0) : (1 0 0) 62° 59'
(1 0 1) : (1 0 0) 50° 5'	

Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0.899:1:1.299, \beta = 98^\circ.$$

Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung in der [0 1 0]-Zone. Sie sind optisch zweiachsig negativ. Der Winkel  $\gamma$ , der optischen Achse, bestimmt durch die Krümmung der Isopyre, ist  $80^\circ$  bis  $95^\circ$ ,  $n_a$  parallel [0 1 0], die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf der Medialebene. Sehr starke Dispersion. Spaltbarkeit parallel (0 1 0). Dichte 1.435.

Zur Bestimmung der Abmessungen des Elementarepipeds wurden Schichtliniendiagramme aufgenommen, wobei die Achsenrichtungen die Drehachsen bildeten. Es ergab sich:

$$J_a = 11.5 \text{ \AA}, \quad J_b = 5.49 \text{ \AA}, \quad J_c = 7.2 \text{ \AA}, \quad \beta = 98^\circ.$$

Diese Bestimmungen verdanken wir Herrn Dr HANS KLEU, der den Elementarkörper vermessen und in anderem Zusammenhang in seiner Dissertation<sup>1)</sup> bereits kurz beschrieben hat. Danach ist das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 2.095:1:1.31.$$

Nach der BRAGGSchen Beziehung ergab sich die Zahl der Formelgewichte vom Molekulargewicht 196:

$$Z = \frac{11.5 \cdot 5.49 \cdot 7.2 \cdot \sin 98^\circ \cdot 1.435 \cdot 0.606}{196} = 2.$$

Die Aufnahmen von Dreidiagrammen um [1 1 0], [1 0 1] und [0 1 1] ergaben, dass keine Fläche zentriert ist. Aus dem Vorhandensein aller möglichen Interferenzen in der WEISSENBERG-Aufnahme um die  $b$ -Achse (Äquator) ist zu schliessen, dass auch keine Raumzentrierung vorliegt. Die Translationsgruppe ist also einfach primitiv.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Dreidiagramme nach WEISSENBERG um die drei kristallographischen Achsen als Drehachsen aufgenommen. Die Äquatoraufnahmen zeigen so viele Interferenzen, dass auf die Aufnahmen von Schichtlinien verzichtet werden kann. Einzige systematische Auslöschung:  $0 k 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade ist.  $0 2 0$  ist stark  $0 4 0$  schwach,  $0 1 0$  und  $0 3 0$  fehlen sicher, was auch durch Schwenkaufnahmen mit kleinem Winkel und langer Belichtungsdauer bestätigt wurde.

Wenn die Kristalle der sphenoidischen Klasse angehören, liegt Raumgruppe  $C_2^2$ , wenn sie der prismatischen angehören, liegt  $C_{2h}^2$  vor.

---

<sup>1)</sup> H. KLEU, Diss. Bonn 1929.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $C_{2h}^2$  sind: Parallel [0 1 0] Helicodigryen durch 0 0 0,  $\frac{1}{2}$  0 0, 0 0  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ . In der Raumgruppe  $C_{2h}^2$  kommen außerdem noch hinzu: Parallel (0 1 0) Spiegelebenen durch 0 0 0, 0  $\frac{1}{2}$  0, sowie acht Symmetriezentren.

### *m*-Dinitrobenzol.

Käufliches *m*-Dinitrobenzol wurde zur Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 91°. Von dem gereinigten Produkt wurden aus verdunstender methylalkoholischer Lösung nadelförmige Kristalle gezüchtet. Die gemessenen Normalen-Winkel stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten von BODEWIG<sup>1)</sup> und STEINMETZ<sup>2)</sup> überein. Die Richtigkeit der erhaltenen Werte konnte auch durch Vermessung der Röntgenogramme nach WEISSENBERG bestätigt werden. Die Wahl der Achsen wurde in der gleichen Weise wie bei STEINMETZ getroffen.

Von den rhombisch-bipyramidalen Kristallen wurden Drehdiagramme um die drei Achsen als Drehachsen aufgenommen und aus den Schichtlinienabständen die drei Hauptidentitätsperioden bestimmt.

$n$	$2e$	$\mu$	$J_a$
1	8.2 mm	6° 40'	13.3 Å
2	16.8 "	13° 30'	13.3 "
3	25.7 "	20° 10'	13.3 "

$$\text{Mittelwert: } J_a = 13.3 \text{ Å}$$

$n$	$2e$	$\mu$	$J_b$
1	7.6 mm	6° 15'	14.1 Å
2	15.4 "	12° 30'	14.1 "
3	24.2 "	19°	14.1 "

$$\text{Mittelwert: } J_b = 14.1 \text{ Å}$$

$n$	$2e$	$\mu$	$J_c$
1	30 mm	24°	3.82 Å

$$J_c = 3.82 \text{ Å}$$

Als röntgenographisch ermitteltes Achsenverhältnis ergibt sich:

$$a:b:c = 0.94:1:0.27.$$

STEINMETZ hatte kristallographisch gefunden:

$$a:b:c = 0.9435:1:0.5434.$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Da sich die beiden letzten Werte in den Proportionen um den Faktor 2 unterscheiden, wird die

<sup>1)</sup> BODEWIG, Pogg. Ann. 158, 240. 1876. <sup>2)</sup> STEINMETZ, Z. Krist. 54, 467. 1915.

Indizierung der Flächen, die die  $c$ -Achse schneiden, bei uns anders als bei STEINMETZ.

Unter Zugrundelegen des von STEINMETZ für die Dichte bestimmten Wertes 1.570 und des Molekulargewichts 168 ergibt sich als Zahl der Formelgewichte im Elementarkörper

$$Z = \frac{13 \cdot 3 \cdot 14 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 82 \cdot 1 \cdot 57 \cdot 0 \cdot 6}{168} = 4 \cdot 1 \sim 4.$$

Mit Sicherheit wurde die Auslöschung folgender Reflexe nachgewiesen:

1 0 0,	3 0 0,	5 0 0,	7 0 0;	0 1 0,	0 3 0,	0 5 0,	0 7 0;	0 0 1;
2 0 1,	4 0 1,	6 0 1;		0 1 1,	0 3 1,	0 5 1;		
				0 1 2,	0 3 2,	0 5 2.		

Dagegen konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden die Interferenzen folgender Netzebenen:

0 2 0	sst	1 1 0	m	2 0 0	m	3 1 0	st	4 0 0	sst	5 1 0	m
0 4 0	st	1 2 0	sst	2 1 0	st	3 3 0	st	4 1 0	ss	5 2 0	st
0 6 0	m	1 3 0	sst	2 2 0	st	3 4 0	m	4 2 0	m	5 3 0	s
0 8 0	ss	1 4 0	sst	2 3 0	sst	3 5 0	m	4 3 0	m	5 4 0	s
		1 5 0	s	2 4 0	m	3 6 0	sst	4 5 0	m	5 6 0	s
		1 6 0	m	2 5 0	m	3 7 0	s			5 7 0	s
				2 7 0	s					5 8 0	s
6 0 0	ss	7 1 0	s	1 0 1	sst	0 2 1	sst	0 2 2	st	2 0 2	s
6 2 0	s	7 2 0	s	3 0 1	m	0 4 1	m	0 4 2	m	4 0 2	s
				5 0 1	m	0 6 1	m				
				7 0 1	m						

Es treten also die Interferenzen von Netzebenen auf, für die  $h+k$ ,  $h+l$ ,  $k+l$  und  $h+k+l$  ungerade ist. Das Gitter ist also weder flächen- noch körperfzentrert. Es liegt die Translationsgruppe  $\Gamma_0$  vor. Als systematische Auslösungen finden wir:  $0 k l$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade,  $h 0 l$  löscht aus, wenn  $h+l$  ungerade. Wenn diese Auslösungen durch die Raumgruppe bedingt sind, liegt Raumgruppe  $V_h^{16}$  vor. Sie verlangt die gefundenen Auslösungen. In Frage kommen noch  $V_h^5$ , die verlangt, dass  $0 k l$  auslöscht, wenn  $k$  ungerade, und  $V_h^1$ , die keine Auslösung verlangt.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $V_h^{16}$  sind:

Parallel zur  $a$ -Achse [1 0 0] Helicodipyren durch

$$0 0 \frac{1}{4}, \quad 0 0 \frac{3}{4}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}.$$

Parallel zur  $b$ -Achse [0 1 0] Helicodigyren durch

$$\frac{1}{4}00, \quad \frac{3}{4}00, \quad \frac{1}{4}0\frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}0\frac{1}{2}.$$

Parallel zur  $c$ -Achse [0 0 1] Helicodigyren durch

$$0\frac{1}{4}0, \quad 0\frac{3}{4}0, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{4}0, \quad \frac{1}{2}\frac{3}{4}0.$$

Parallel zur  $b$ -Ebene (0 1 0) Spiegelebenen durch

$$000, \quad \frac{1}{2}00.$$

Parallel zur  $a$ -Ebene (1 0 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente  $\left(\frac{b}{2} + \frac{c}{2}\right)$  durch

$$000, \quad \frac{1}{2}00.$$

Parallel zur  $c$ -Ebene (0 0 1) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente  $\frac{a}{2}$  durch

$$00\frac{1}{4}, \quad 00\frac{3}{4}.$$

Symmetriezentren in:

$$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}0, \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}0, \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}.$$

Um die Achsenwahl von STEINMETZ beizubehalten, musste gegenüber den von E. SCHIEBOLD angegebenen Symmetrieelementen eine Verschiebung und Vertauschung stattfinden. Es wurde die  $a$ -Achse mit der  $c$ -Achse vertauscht und eine Koordinatenverschiebung um  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$  vorgenommen. Der Schwerpunkt eines Moleküls fällt dann nach dieser Operation mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammen.

### *p*-Dinitrobenzol.

*p*-Dinitrobenzol von Kahlbaum kristallisierte aus einer warmen, gesättigten Lösung in Aceton beim langsamen Eindunsten in grossen, gut ausgebildeten Kristallen, die bis zu einer Länge von 8 mm wachsen konnten. Der Schmelzpunkt beträgt  $172^\circ$ , die Dichte ist  $1.625^1)$ . Die Kristalle gehören der monoklin-prismatischen Klasse an. Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 2.0383:1:1.0432, \quad \beta : 92^\circ 18'.$$

Die von BODEWIG<sup>2)</sup> ausgeführte kristallographische Vermessung konnte bestätigt werden. Die Drehaufnahmen nach POLANYI ergaben die Identitätsperioden in Richtung der drei kristallographischen Achsen gemäss folgender Tabellen.

<sup>1)</sup> LOBRY DE BRUIN, Rec. Trav. chim. 13, 111. 1894.  
Ann. 158, 240. 1876.

<sup>2)</sup> BODEWIG, Pogg.

<i>n</i>	<i>2e</i>	$\mu$	<i>J<sub>a</sub></i>
1	9.8 mm	7° 50'	11.3 Å
2	20.4 „	15° 55'	11.27 ..
3	31.2 „	24°	11.3 „

Mittelwert:  $J_a = 11.3 \text{ \AA}$

<i>n</i>	<i>2e</i>	$\mu$	<i>J<sub>b</sub></i>
1	20.5 mm	16° 10'	5.53 Å
2	48 „	34° 10'	5.50 ..

Mittelwert:  $J_b = 5.51 \text{ \AA}$

<i>n</i>	<i>2e..</i>	$\mu$	<i>J<sub>c</sub></i>
1	19.5 mm	15° 20'	5.8 Å
2	44 „	31° 45'	5.8 „

Mittelwert:  $J_c = 5.8 \text{ \AA}$

Aus den vermessenen Identitätsperioden ergibt sich das röntgenographische Verhältnis  $a:b:c = 2.04:1:1.04$ .

Im Elementarkörper befinden sich:

$$Z = \frac{11.3 \cdot 5.5 \cdot 5.8 \cdot 0.999 \cdot 1.625}{1.645 \cdot 1.68} = 2.13 \sim 2 \text{ Moleküle.}$$

Zur Bestimmung der Translationsgruppe und der Raumgruppe wurden WEISSENBERG-Diagramme aufgenommen und indiziert.

#### WEISSENBERG-Diagramm : *a*-Achse, Äquator.

Endfläche (0 k 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	
	—	st	—	s	
Endfläche (0 0 l)	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4	
	—	—	—	m	
Prismenflächen (0 k l)	0 0 1	0 2 1	0 3 1	0 4 1	
	m	m	m	m	
	0 1 2	0 2 2	0 3 2	0 4 2	0 5 2
	m	ss	s	s	s
	0 1 3	0 2 3	0 3 3	0 4 3	
	m	s	s	s	

#### WEISSENBERG-Diagramm : *b*-Achse, Äquator.

Endfläche (h 0 0)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	m	—	st	—	m	—	s
Endfläche (0 0 l)	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4				
	—	ss	—	m				
Prismenflächen (h 0 l)	1 0 1	1 0 2	1 0 3	1 0 4				
	sst	—	st	—				
	2 0 1	2 0 2	2 0 3	2 0 4				
	—	st	—	?				
	3 0 1	3 0 2	3 0 3					
	s	—	?					

Prismenflächen ( $h \ 0 \ l$ )	4 0 1	4 0 2	4 0 3	4 0 4				
	—	s	—	m				
	5 0 1	5 0 2	5 0 3					
	m	—	m					
	6 0 1	6 0 2	6 0 3	6 0 4				
	—	s	—	m				
	7 0 1	7 0 2	7 0 3					
	st	—	m					

WEISSENBERG-Diagramm :  $c$ -Achse, Äquator.

Endfläche ( $h \ 0 \ 0$ )	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	m	—	st	—	m	—	m
Endfläche ( $0 \ k \ 0$ )	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0				
	—	sst	—	st				
Prismenflächen ( $h \ k \ 0$ )	1 1 0	2 1 0	3 1 0	4 1 0	5 1 0	6 1 0	7 1 0	8 1 0
	ss	sst	sst	?	s	m	s	s
	1 2 0	2 2 0	3 2 0	4 2 0	5 2 0	6 2 0	7 2 0	8 2 0
	st	st	s	m	m	?	m	m
	1 3 0	2 3 0	3 3 0	4 3 0	5 3 0	6 3 0	7 3 0	8 3 0
	st	st	?	m	?	m	m	s
	1 4 0	2 4 0	3 4 0	4 4 0	5 4 0			
	m	m	?	s	s			

WEISSENBERG-Diagramm :  $c$ -Achse, erste Schichtlinie.

Prismenflächen ( $0 \ k \ 1$ )	0 1 1	0 2 1	0 3 1	0 4 1				
	st	st	m	m				
Prismenflächen ( $h \ 0 \ 1$ )	1 0 1	2 0 1	3 0 1	4 0 1	5 0 1	6 0 1	7 0 1	
	s	—	m	—	m	—	st	
Pyramidenflächen ( $h \ 0 \ 1$ )	1 1 1	2 1 1	3 1 1	4 1 1	5 1 1	6 1 1	7 1 1	8 1 1
	st	st	m	st	m	s	s	?
	1 2 1	2 2 1	3 2 1	4 2 1	5 2 1	6 2 1	7 2 1	8 2 1
	m	m	m	m	s	?	s	?
				4 3 1	5 3 1	6 3 1	7 3 1	8 3 1
				m	s	s	m	m

Aus den vorstehenden Tabellen lassen sich folgende systematische Auslösungen erkennen:  $h \ 0 \ l$  löscht aus, wenn  $h + k$  ungerade ist,  $0 \ k \ 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade ist.

Es liegt also ein einfach primitives Translationsgitter vor, Translationsgruppe  $\Gamma_m$ .

Wenn die systematischen Auslösungen durch die Raumgruppe bedingt sind, liegt Raumgruppe  $C_{2h}^5$  vor. Die Symmetrieelemente dieser Raumgruppe sind:

Parallel [0 1 0] Helicodigyren durch

$$0 \ 0 \ 0, \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0, \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}.$$

Parallel (0 1 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente  
 $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$  durch 0 0 0, 0  $\frac{1}{2}$  0.

Symmetriezentren in:

$$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}, \frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} 0 \frac{1}{4}, \frac{3}{4} 0 \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}.$$

Da die kristallographische Strukturtheorie bei zwei Molekülen im Elementarkörper in der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  die Eigensymmetrie  $C_1$  fordert, muss das Molekül des kristallisierten *p*-Dinitrobenzols ein Symmetriezentrum besitzen.

Die mutmassliche Lagerung der Moleküle im Kristallgitter ist im theoretischen Teil beschrieben worden.

#### *o*-Dinitrobenzol.

Aus einer warmgesättigten Lösung von *o*-Dinitrobenzol in Chloroform bilden sich beim langsamen Abkühlen schöne, klare, tafelige Kristalle. Schmp. 118°. Die Dichte ist nach BRANDL<sup>1)</sup> 1.585. Nach Messungen von BODEWIG<sup>2)</sup> gehören die Kristalle der monoklin-prismatischen Klasse an.

$$a:b:c = 0.6112:1:0.5735, \beta = 112^\circ 7'.$$

An den gezüchteten Kristallen konnten sämtliche von BODEWIG angegebenen Flächen beobachtet und seine kristallographischen Vermessungen bestätigt werden. Die Abmessungen des Elementarkörpers wurden von W. H. BRAGG<sup>3)</sup> bereits bestimmt. Auch diese Messungen wurden durch die Auswertung von Drehaufnahmen nach POLANYI bestätigt. Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Aufnahmen nach WEISSENBERG hergestellt.

#### WEISSENBERG-Diagramm: $a$ -Achse, Äquator.

Endfläche (0 $k$ 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0
	—	m	—	m	—	st	—
Endfläche (0 0 $l$ )	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4	0 0 5	0 0 6	
	—	sst	—	m	+	m	
Prismenflächen (0 $k$ $l$ )	0 1 1	0 2 1	0 3 1	0 4 1	0 5 1	0 6 1	0 7 1
	st	st	m	m	m	?	s
	0 1 2	0 2 2	0 3 2	0 4 2	0 5 2	0 6 2	0 7 2
	sst	st	m	s	s	m	s
				0 4 3	0 5 3	0 6 3	0 7 3
				s	m	s	s
	0 1 4	0 2 4	0 3 4	0 4 4			
	m	s	?	s			

<sup>1)</sup> BRANDL in GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. IV, S. 13. <sup>2)</sup> BODEWIG, Pogg. Ann. 158, 240. 1876. <sup>3)</sup> J. chem. Soc. London 121, 2766. 1922.

WEISSENBERG-Diagramm : *b*-Achse, Äquator.

Endfläche ( $h\ 0\ 0$ )	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0			
	m	m	m	m	m			
Endfläche ( $0\ 0\ 1$ )	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4				
	—	st	—	m				
Prismenflächen ( $h\ 0\ l$ )	1 0 2	3 0 2	6 0 2		1 0 4	2 0 4	7 0 4	3 0 6
	st	m	s		m	s	s	s

Alle Interferenzen  $h\ 0\ l$  sind ausgelöscht, für die  $l$  ungerade ist.

WEISSENBERG-Diagramm : *c*-Achse, Äquator.

Endfläche ( $h\ 0\ 0$ )	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0			
	st	m	m	s	s			
Endfläche ( $0\ k\ 0$ )	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0		
	—	s	—	m	—	m		
Prismenflächen ( $h\ k\ 0$ )	1 1 0	1 2 0	1 3 0	1 4 0	1 5 0	1 6 0	1 7 0	
	st	m	s	s	s	s	m	
	2 1 0	2 2 0	2 3 0	2 4 0	2 5 0	2 6 0	2 7 0	
	st	st	m	s	s	s	s	
	3 1 0	3 2 0	3 3 0	3 4 0				
	s	m	m	m				
	4 1 0	4 2 0	4 3 0	4 4 0				
	s	s	s	s				
	5 2 0	5 3 0	5 4 0					
	s	s	s					

Es ergeben sich die systematischen Auslöschungen:  $h\ 0\ l$  löscht aus, wenn  $l$  ungerade,  $0\ k\ 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade ist.

Das Gitter des *o*-Dinitrobenzols ist einfach primitiv, seine Raumgruppe wahrscheinlich  $C_{2h}^5$ .

## 1, 2, 6-Dinitrophenol.

Zur Reinigung wurde das von Kahlbaum bezogene Präparat in einer grossen Menge kochenden Wassers gelöst und die heisse Lösung mit der berechneten Menge Silbercarbonat versetzt. Das auskristallisierte Silberdinitrophenolat wurde mit konzentrierter Salzsäure zerstellt. Das freiwerdende Dinitrophenol hatte nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp.  $65^\circ$ . Um die für die Röntgenanalyse notwendigen Kristalle zu erhalten, wurden Kristallisationen aus Benzol angesetzt. An den erhaltenen dicken Tafeln wurden die in der Literatur gemachten Angaben<sup>1)</sup> bestätigt.

<sup>1)</sup> STEINMETZ, Z. Krist. 54, 484. 1915.

## Drehdiagramme nach POLANYI.

$n$	$2e$	$\mu$	$J_a$	$n$	$2e$	$\mu$	$J_b$
1	7.4 mm	7° 20'	12.1 Å	1	8.6 mm	7°	12.7 Å
2	15.2 ..	15°	12.0 ..	2	17.3 ..	14°	12.7 ..
3	23.2 ..	22°	12.2 ..	3	27.2 ..	21° 10'	12.7 ..

Mittelwert:  $J_a = 12.1 \text{ Å}$ Mittelwert:  $J_b = 12.7 \text{ Å}$ 

$n$	$2e$	$\mu$	$J_c$
1	12 mm	9° 30'	9.4 Å
2	23.5 ..	18° 30'	9.6 ..
3	38.7 ..	29°	9.5 ..

Mittelwert:  $J_c = 9.5 \text{ Å}$ 

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis stimmt mit dem kristallographischen befriedigend überein.

Im Elementarkörper befinden sich:

$$Z = \frac{12.1 \cdot 12.7 \cdot 9.5 \cdot 1.645}{1.645 \cdot 184} = 8 \text{ Moleküle.}$$

WEISSENBERG-Diagramm :  $a$ -Achse, Äquator.

Endfläche (0 k 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0	0 8 0
	—	m	—	m	—	st	—	st
Endfläche (0 0 1)					0 0 4			
					m			
Prismenflächen (0 k l)	0 1 2	0 2 2	0 3 2	0 4 2	0 5 2	0 6 2	0 7 2	0 8 2
	m	st	sst	st	m	s	s	s
	0 1 4	0 2 4	0 3 4	0 4 4	0 5 4	0 6 4	0 7 4	0 8 4
	s	m	s	ss	s	s	s	s
	0 2 6	0 3 6	0 4 6	0 5 6	0 6 6			
	?	s	s	?	?	s		

Alle Interferenzen von  $0 k l$  sind ausgelöscht, wenn  $l$  ungerade ist.

WEISSENBERG-Diagramm :  $b$ -Achse, Äquator.

Endfläche ( $\hbar$ 0 0)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	st	—	m	—	s	—	s
Endfläche (0 0 1)				0 0 4				
				s				
Prismenflächen ( $\hbar$ 0 $l$ )	1 0 1	1 0 2	1 0 3	1 0 4	1 0 5	1 0 6		
	m	?	s	s	?	s		
	2 0 1	2 0 2	2 0 3	2 0 4	2 0 5			
	s	?	m	s	s			
	3 0 1	3 0 2	3 0 3	3 0 4				
	?	s	s	s				

Prismenflächen ( $h \ 0 \ l$ )	4 0 1	4 0 2	4 0 3	4 0 4				
	s	?	s	s				
	5 0 1	5 0 2	5 0 3					
	s	s	s					

WEISSENBERG-Diagramm :  $c$ -Achse, Äquator.

Endfläche ( $h \ 0 \ 0$ )	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	sst	—	m	—	s	—	s
Endfläche ( $0 \ k \ 0$ )	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0	0 8 0
	—	s	—	s	—	m	—	s
Prismenflächen ( $h \ k \ 0$ )	1 1 0	1 2 0	1 3 0	1 4 0	1 5 0	1 6 0	1 7 0	1 8 0
	—	m	—	s	—	s	—	s
	2 1 0	2 2 0	2 3 0	2 4 0	2 5 0	2 6 0	2 7 0	2 8 0
	—	st	—	m	—	s	—	s
	3 1 0	3 2 0	3 3 0	3 4 0	3 5 0	3 6 0	3 7 0	3 8 0
	—	st	—	s	—	s	—	s
	4 1 0	4 2 0	4 3 0	4 4 0	4 5 0	4 6 0		
	—	s	—	s	—	m		

Als systematische Auslöschungen ergeben sich:  $0 \ k \ l$  löscht aus, wenn  $l$  ungerade,  $h \ k \ 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade,  $h \ 0 \ 0$  löscht aus wenn  $h$  ungerade ist.

Das Translationsgitter ist einfach primitiv, die Raumgruppe  $V_h^{11}$ . Diese Raumgruppe verlangt bei acht Molekülen in der Elementarzelle die Eigensymmetrie  $C_i$ . Die Moleküle im kristallisierten Dinitrophenol sind also vollkommen unsymmetrisch.

## Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die Nebenvalenzkräfte, die die aromatischen Polynitrokörper befähigen, typische Molekülverbindungen zu bilden, sich auch beim Aufbau des Kristallgitters der Nitrokörper als Gitterkräfte betätigen, indem sie das Zustandekommen von Ketten-, Netz- und Gitterbausteinen bewirken.

2. Auf Grund von Raumgruppenbestimmungen mit Hilfe des Röntgengoniometers nach WEISSENBERG und BÖHM wird der Aufbau des Kristallgitters von Dinitroxylol, *m*- und *p*-Dinitrobenzol modell-mässig diskutiert.

3. Die Eigensymmetrie der Moleküle des Dinitroxylols, der drei Dinitrobenzole, des Trinitrobenzols, Di- und Trinitrophenols werden miteinander verglichen.

4. Die Bedingungen für die Vergleichsmöglichkeiten des Gitterbaues chemisch verwandter Stoffe werden besprochen.

# Röntgenspektroskopische Untersuchungen einiger fester Chlorosalze<sup>1).</sup>

## I. Zur Kenntnis der Chlorosalze.

Von

Otto Stelling und Filip Olsson.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 30.)

Es werden die Untersuchungen von den *K*-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors in einer Reihe von Chlorosalzen beschrieben. Im allgemeinen erhält man ähnliche Absorptionsspektren von den Chlorosalzen wie von den darin eingehenden Schwermetallchloriden erster Ordnung.

Wie bekannt, geben mehrere Schwermetallchloride mit den Alkalichloriden sogenannte Doppelchloride oder nach WERNER Chlorosalze. Obwohl in einigen Fällen systematische Untersuchungen durchgeführt sind, entspricht unsere Kenntnis von diesen Verbindungen gar nicht der grossen Bedeutung, die ihr wegen ihrer Analogie mit den sauerstoffsauren Salzen zukommen. Der eine von uns (STELLING) beabsichtigt deshalb, nähere Untersuchungen über diese Verbindungen durchzuführen, und dabei sollen sowohl die festen Substanzen wie ihre Lösungen studiert werden. Bis jetzt haben wir nur einige orientierende röntgenspektroskopische Studien durchgeführt, über welche hier in aller Kürze berichtet werden soll.

Wie der eine von uns früher gefunden hat<sup>2)</sup>, geben solche Verbindungen, die Chlor als nicht-ionogenen Bestandteil in einem komplexen positiven Ion enthalten, *K*-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors, die aus zwei gut getrennten Absorptionskanten bestehen, während solche, die nur ionogenes Chlor enthalten, nur eine Kante geben. Jedoch findet man auch für einige einfache Chloride, wie z. B. sublimiertes Chromchlorid und Nickelchlorid, zwei Kanten. Deswegen war es von grösstem Interesse zu untersuchen, wie sich die Chlorosalze in dieser Beziehung verhalten, um so mehr als, wie an anderer Stelle bald näher erörtert wird, man erwarten könnte, aus solchen Unter-

<sup>1)</sup> Geht als IX. Mitteilung in der Reihe: O. STELLING, Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra, I bis VIII ein. Vgl. Z. anorg. Ch. 131, 48. 1923. Z. physikal. Ch. 117, 161, 175, 194. 1925. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 650. 1927. Diss., Lund 1927. Z. Physik 50, 506, 626. 1928. Werden als I bis VIII zitiert.    <sup>2)</sup> V, VI und VII.

suchungen Schlussfolgerungen betreffs des Bindungszustands in den erwähnten Verbindungen ziehen zu können.

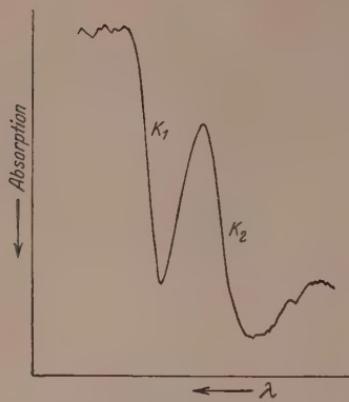
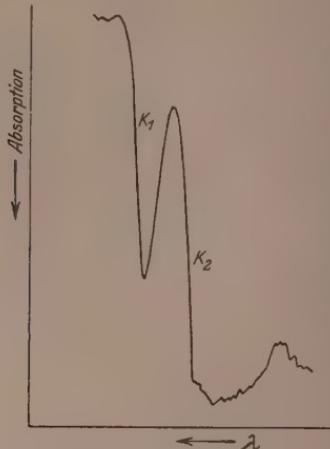
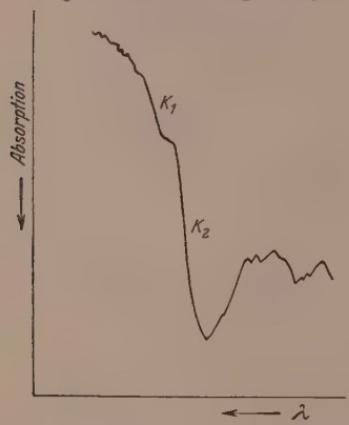
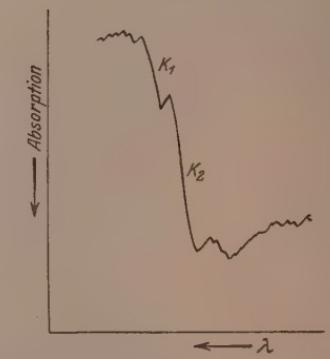
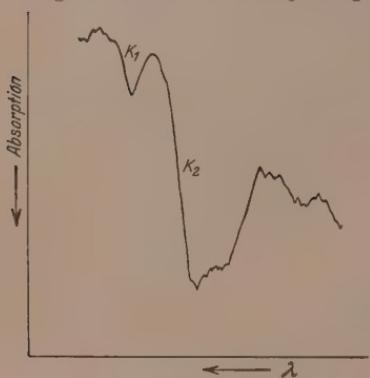
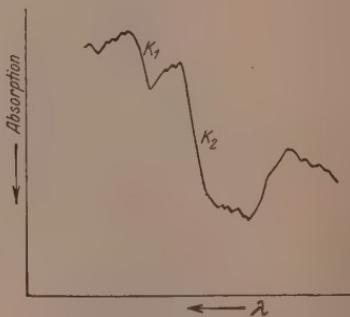
Wie gesagt, sind bis jetzt nur die ersten orientierenden Untersuchungen durchgeführt. Die studierten Salze sind so gewählt, dass sowohl das Zentralatom (nach WERNER), wie das positive Ion variiert sind. Als Zentralatome kommen sowohl ausgeprägte Komplexbilder wie weniger ausgeprägte vor. Nur Verbindungen, die einigermassen sicher einheitlich sind, haben wir untersucht. Die untersuchten Verbindungen nebst den für die Absorptionsgrenzen gefundenen Mittelwerten der Wellenlängen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

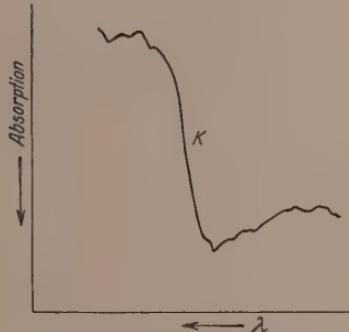
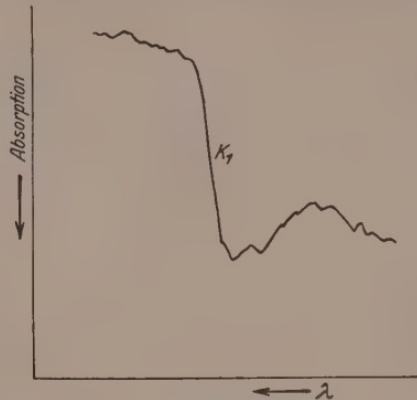
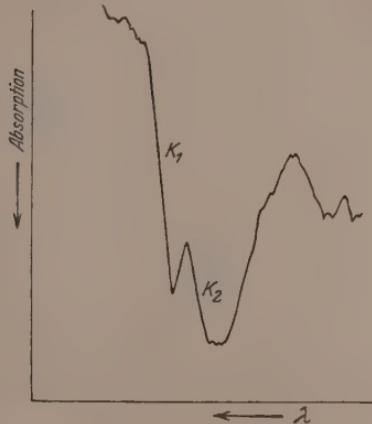
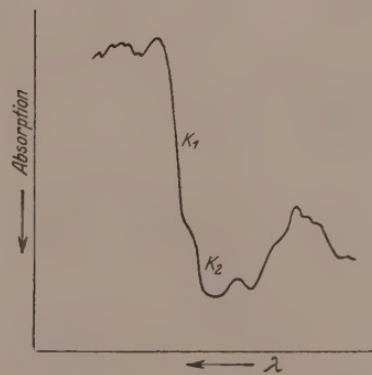
Nr. <sup>1)</sup>	Substanz	$\lambda_1$ in X.E.	$\lambda_2$ in X.E.
1	$K_2MnCl_5$ . . . . .	4394.1	4382.2
2	$[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$ . . . . .	4393.6	4384.9
3	$K_2FeCl_5$ . . . . .	4392.0	4383.6
4	$Cs_2FeCl_5$ . . . . .	4392.0	4383.1
5	$CsCoCl_3 \cdot 2 H_2O$ . . . . .	4388.6	4382.7
6	$KNiCl_3 \cdot 5 H_2O$ . . . . .	4389.7	4383.9
7	$K_2CuCl_4 \cdot 2 H_2O$ . . . . .	4391.9	4384.0
8	$KCuCl_3$ . . . . .	4392.7	4384.3
9	$CsCuCl_3$ . . . . .	4392.2	4383.9
10	$Na_2ZnCl_4 \cdot 3 H_2O$ . . . . .	4386.2	—
11	$K_2ZnCl_4$ . . . . .	4385.8	—
12	$Cs_2ZnCl_4$ . . . . .	4385.1	—
13	$(NH_4)_2ZnCl_4$ . . . . .	4386.3	—
14	$(NH_4)_3ZnCl_5$ . . . . .	4386.2	—
15	$LiCdCl_3 \cdot 3.5 H_2O$ . . . . .	4387.0	4380.5
16	$KCdCl_3 \cdot H_2O$ . . . . .	4386.8	4381.3
17	$CsCdCl_3$ . . . . .	4387.0	4381.7
18	$NH_4CdCl_3$ . . . . .	4386.6	4381.0
19	$K_4CdCl_6$ . . . . .	4386.8	4382.9
20	$Na_2SnCl_6 \cdot 6 H_2O$ . . . . .	4390.0	4382.7
21	$K_2SnCl_6$ . . . . .	4389.6	4382.5
22	$(NH_4)_2SnCl_6$ . . . . .	4389.7	4382.7
23	$LiSbCl_6 \cdot 4 H_2O$ . . . . .	4390.7	4383.9
24	$KSbCl_6 \cdot H_2O$ . . . . .	4391.3	4384.3
25	$K_2PtCl_6$ . . . . .	4390.9	4381.0

Wie aus der Tabelle hervorgeht, geben die verschiedenen Verbindungen im allgemeinen zwei Absorptionskanten. Nur die Zinksalze geben einfache Kanten.

<sup>1)</sup> Nummer im experimentellen Teil.

Fig. 1. CLK 142.  $K_2MnCl_5$ .Fig. 2. CLK 407.  $K_2FeCl_5$ .Fig. 3. CLK 448.  $CsCoCl_3 \cdot 2 H_2O$ .Fig. 4. CLK 417.  $KNiCl_3 \cdot 5 H_2O$ .Fig. 5. CLK 451.  $K_2CuCl_4 \cdot 2 H_2O$ .Fig. 6. CLK 518.  $KCuCl_3$ .

In den Fig. 1 bis 13<sup>1)</sup>) sind einige charakteristische Photometerkurven der verschiedenen Verbindungen reproduziert. Man sieht sofort den grossen Unterschied zwischen der Zinkverbindung und den anderen. Bemerkenswert sind hier auch die verschiedenartigen

Fig. 7. CLK 454.  $K_2ZnCl_4$ .Fig. 8. CLK 447.  $(NH_4)_3ZnCl_5$ .Fig. 9. CLK 410.  $KCdCl_3 \cdot H_2O$ .Fig. 10. CLK 412.  $K_4CdCl_6$ .

Intensitätsverhältnisse der beiden Kanten. So z. B. entspricht für  $KCdCl_3 \cdot H_2O$  die langwelligste Kante der grössten Intensitätsveränderung, während für  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  das entgegengesetzte gefunden ist. Auf diese Frage wird aber hier nicht näher eingegangen, da wie an

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung z. B. CLK 142 gibt die Registriernummern der reproduzierten Plätze an.

anderer Stelle näher erörtert wird, die Dicke der absorbierenden Schicht einen gewissen Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse der beiden Absorptionssprünge ausübt, und zwar so, dass bei steigender Schichtdicke die kurzwellige Kante schwächer wird. Für  $K_2SnCl_6$  gilt z. B., dass bei einer Schichtdicke von 0.05 Milligrammatome Chlor pro Quadratzentimeter die Intensitätssprünge etwa gleich sind. Bei einer Dicke von 0.16 Milligrammatomen ist der kurzwelligste Sprung bedeutend schwächer, und bei der Dicke 0.20 Milligrammatome ist dieser gar nicht mehr zu sehen.

Man könnte nun meinen, dass die Absorptionsschichten für die Zinkverbindungen vielleicht besonders dick gewesen sind. Dies ist aber nicht der Fall. Die Dicke ist innerhalb weiter Grenzen variiert worden. In

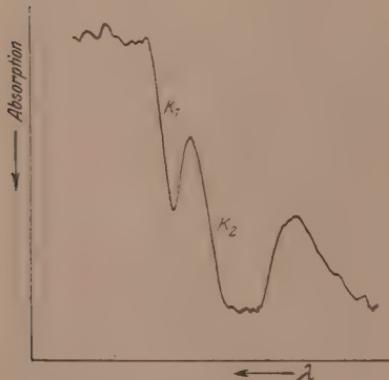


Fig. 11. ClK 441.  $K_2SnCl_6$ .

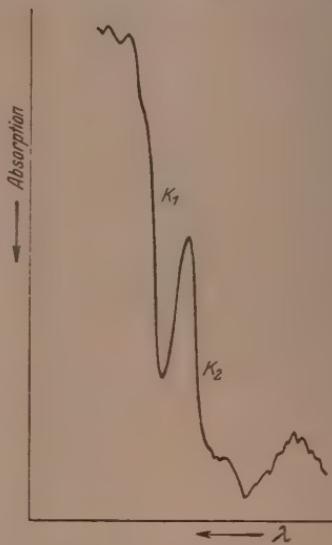


Fig. 12. ClK 427.  $K_2SbCl_6$ .

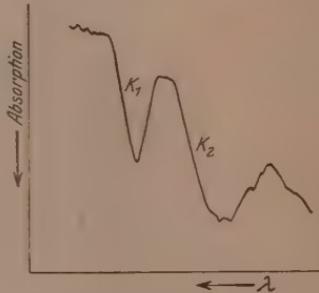


Fig. 13. ClK 215.  $K_2PtCl_6$ .

einzelnen Fällen ist zwar eine kleine Andeutung davon sichtbar, dass die als eine gemessene Kante in Wirklichkeit aus zwei nahe aneinander liegenden Kanten besteht. Diese Struktur wird deshalb im Zusammenhang mit Studien von anderen Zinkverbindungen noch weiter untersucht.

Betreffs aller Verbindungen ist zu sagen, dass die Absorptionspektren, wie man aus den Kurven sieht, nicht nur aus den zwei scharfen Kanten bestehen, sondern dass die Struktur bedeutend komplizierter ist. Es gibt mehrere kurzwellige Kanten, die aber mit meinen jetzigen experimentellen Anordnungen zu schwach sind, um genau messbar zu sein. In einzelnen Fällen sind die Absorptionssprünge nicht ganz scharf und scheinen nicht einfach zu sein. Ich habe immer den grössten Sprung gemessen.

Betreffs der Messgenauigkeit sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Dort sind die Messresultate der verschiedenen Platten angegeben. Da von jeder Substanz immer wenigstens zwei Platten aufgenommen sind, ist die Reproduzierbarkeit daraus zu sehen.

Wenn wir die gefundenen Wellenlängenwerte miteinander vergleichen, finden wir (die Zinkverbindungen bis auf weiteres unberücksichtigt), dass die Wellenlängen der langwelligen Kanten für eine ganze Reihe von Substanzen um den Wert 4391 X.E. schwanken. Dieser Wert stimmt etwa mit dem früher, für komplex gebundenes Chlor gefundenen überein. Bemerkenswert ist die sehr langwellige Kante der beiden Manganverbindungen. Hier ist vom physikalischen Standpunkt aus sehr interessant, dass die gefundenen Wellenlängenwerte innerhalb der Messfehler mit der Wellenlänge der  $ClK\beta_1$ -Linie (von  $KCl$  auf Kupfer emittiert) übereinstimmen. Es ist aber sehr wohl möglich, dass die  $K\beta_1$ -Linien der Manganverbindungen andere Wellenlängenwerte haben, denn, wie LINDH und LUNDQUIST<sup>1)</sup> gezeigt haben, gibt es für diese Linien eine Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Es wäre natürlich sehr wertvoll, genaue Untersuchungen (unter definierten Emissionsbedingungen) von  $K$ -Linien verschiedener (auch zum Teil instabiler) Verbindungen, wie die hier in Frage stehenden) Chlorverbindungen durchzuführen und die Resultate mit den gefundenen Absorptionskanten zu vergleichen.

Andererseits ist die langwellige Kante der Cadmiumverbindungen relativ kurzwellig. Die Wellenlängenwerte stimmen etwa mit denjenigen organischer Chlorverbindungen überein. Die einzige Kante der Zinksalze gibt etwa denselben Wert wie die weiche Cadmiumkante.

Für die kurzwelligen Kanten findet man im grossen und ganzen Wellenlängen von etwa gleicher Grösse, und zwar ungefähr dieselben

<sup>1)</sup> A. E. LINDH und O. LUNDQUIST, Ark. Mat. Fys. 18, 35. 1924.

wie von den einfachen Chloriden. Die hier nur kurz erwähnten Tatsachen werden bald in anderem Zusammenhang näher erörtert.

Wenn wir die gefundenen Wellenlängenwerte im einzelnen näher miteinander vergleichen, können wir erst die Einwirkung einer Variation des Kations bei konstantem Anion untersuchen. Von den Zinksalzen sind die  $Na$ -,  $K$ -,  $Cs$ - und  $NH_4$ -Salze untersucht. Die gefundenen Differenzen sind zwar klein und liegen teilweise innerhalb der Versuchsfehler, aber sicher ist jedoch die Differenz zwischen dem  $NH_4$ - und  $Cs$ -, bzw. dem  $Na$ - und  $Cs$ -Salz. Für die übrigen Verbindungen finden wir, dass die langwellige Kante von dem Kation unabhängig ist (vielleicht mit Ausnahme der  $Mn$ -Verbindungen), während die kurzwellige wenigstens eine geringe Abhängigkeit zeigt. So gibt  $LiCdCl_3 \cdot 3\cdot 5 H_2O$  eine kleinere Wellenlänge, als z. B.  $CsCdCl_3$  und  $K_2MnCl_5$  eine kleinere als  $[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$ . Es scheint also, als ob die Grösse des Kations von Bedeutung für die Lage dieser Kante ist.

Vergleichen wir Verbindungen mit demselben oder ähnlichem Kation und demselben Zentralatom des Anions, aber mit verschiedener Anzahl koordinierter Chloratome, d. h. Verbindungen wie  $K_2CuCl_4 \cdot 2 H_2O$  und  $KCuCl_3$ , bzw.  $KCdCl_3 \cdot H_2O$  und  $K_4CdCl_6$  bzw.  $(NH_4)_2ZnCl_4$  und  $(NH_4)_3ZnCl_5$ , so finden wir, dass diese Variation nur im Falle des  $Cd$ -Salzes (wo ja auch die Variation die grösste ist) die Lage der kurzwelligen Kante beeinflusst<sup>1)</sup>.

Selbstverständlich ist es sehr interessant, einen Vergleich zwischen den gefundenen Kanten und denjenigen der darin eingehenden Chloride erster Ordnung anzustellen. Ein solcher ist aber noch nicht allgemein durchführbar, da die Absorptionsspektren sämtlicher Schwermetallchloride noch nicht untersucht sind. Bis jetzt sind nur die in der Tabelle 2 aufgenommenen Chloride gemessen<sup>2)</sup>.

In den Verbindungen mit zwei Kanten finden wir überall, wo ein Vergleich möglich ist, ein Schwermetallchlorid, das auch zwei Kanten gibt. Die Übereinstimmung der Wellenlängen der Kanten ist innerhalb der Versuchsfehler im allgemeinen ziemlich gut. Der Vergleich zwischen der kurzwelligen Kante des Doppelsalzes und der Kante des darin eingehenden Alkalichlorids zeigt aber keine Überein-

<sup>1)</sup> Betreffs der Bindung von den Wassermolekülen wissen wir nichts. Im Falle des  $Cu$ -Salzes habe ich doch gezeigt, dass die Wassermoleküle im Vakuum-spektrographen während der Bestrahlung nicht weggehen. <sup>2)</sup> Mit Ausnahme von den  $Fe^{II}$ -,  $Co^{II}$ - und  $Cd^{II}$ -Chloriden sind diese Wellenlängenwerte schon früher veröffentlicht (O. STELLING, V, VI, VII). Die anderen werden bald näher diskutiert.

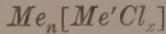
stimmung. Jedoch finden wir für die *Cd*-Salze eine Differenz zwischen dem *Li*- und *Cs*-Salz von derselben Richtung, ja sogar von derselben Grösse wie zwischen *LiCl* und *CsCl*.

Tabelle 2.

Substanz	$\lambda_1$ in X.E. <sup>1)</sup>	$\lambda_2$ in X.E. <sup>1)</sup>
<i>FeCl</i> <sub>3</sub> . . . .	4392.6	4383.0
<i>CoCl</i> <sub>2</sub> . . . .	4389.5	4382.7
<i>NiCl</i> <sub>2</sub> . . . .	4390.7	4383.8
<i>CuCl</i> <sub>2</sub> . . . .	4391.7	4384.2
<i>CdCl</i> <sub>2</sub> . . . .	4387	4381
<i>LiCl</i> . . . .	—	4383.8
<i>NaCl</i> . . . .	—	4383.9
<i>KCl</i> . . . .	—	4385.1
<i>NH</i> <sub>4</sub> <i>Cl</i> . . . .	—	4385.6
<i>CsCl</i> . . . .	—	4385.0

Bei den Zinksalzen können wir die gefundenen Kanten nur mit denen der eingehenden Alkalichloride vergleichen. Mit Ausnahme des *Na*-Salzes finden wir eine ziemlich gute Übereinstimmung. Dieses gibt nämlich eine weichere Kante als das *Cs*-Salz, während die *NaCl*-Kante härter als die *CsCl*-Kante ist. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass das *Na*-Salz mit  $3H_2O$  kristallisiert<sup>2)</sup>.

Es scheint also, als ob in solchen Verbindungen, die zwei Kanten geben, das Schwermetallatom für die Wellenlänge der Kante hauptsächlich bestimmt ist. Dies ist auch dann zu erwarten, wenn man die Struktur der Doppelchloride als ähnlich derjenigen der gewöhnlichen Komplexverbindungen annimmt, und das Schwermetall sodann als Zentralatom eines komplexen Anions betrachtet, d. h. die Verbindungen als



schreibt. Der Abstand  $Cl—Me'$  ist somit als bedeutend kleiner als  $Cl—Me$  anzunehmen, was ja auch aus den Gitteruntersuchungen von z. B.  $K_2PtCl_6$  und  $K_2SnCl_6$  hervorgeht. In diesen Verbindungen ist das Chlor wahrscheinlich nicht-polar gebunden. Bezuglich der Zinkverbindungen sind jetzt schwer Schlüsse zu ziehen. Ist die Annahme richtig, dass nicht-ionogen gebundenes Chlor immer zwei Kanten und ionogen gebundenes nur eine Kante gibt, kommt man zu dem Schluss,

<sup>1)</sup> Genauere Wellenlängenwerte werden bald veröffentlicht. <sup>2)</sup> Für eine Verbindung  $NaCl \cdot 3H_2O$  lässt sich der wahrscheinliche Wert  $\lambda = 4386.5$  X.E. berechnen (vgl. VII).

dass in den Zinkverbindungen das Chlor als Ion vorliegt. Die Resultate werden in anderem Zusammenhang näher erörtert. Vielleicht wird es möglich sein, die Resultate in Zusammenhang mit dem Komplexitätsgrad der Verbindungen zu setzen.

### Experimenteller Teil.

Die untersuchten Verbindungen, die alle mit einer Ausnahme schon früher beschrieben sind, sind aus Gemischen der wässrigen Lösungen der eingehenden Chloride durch teilweises Verdampfen des Wassers hergestellt. Im folgenden sind die verwendeten Mengen der Chloride angegeben.

Die röntgenspektroskopische Methodik ist früher näher beschrieben<sup>1)</sup>. Die verwendeten Schichtdicken sind so klein wie möglich gewählt und betragen im allgemeinen weniger als  $0 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$  Grammatome  $Cl$  pro Quadratzentimeter (vgl. oben). Der Spektrographenradius war 121·1 mm. Als Kristall wurde, wie früher, Kalkspat verwendet. Die Photometerkurven sind mit einem mit Photozelle ausgerüsteten Mikrophotometer nach SIEGBAHN<sup>2)</sup> aufgenommen, der viel empfindlicher als das früher benutzte Instrument mit Thermosäule war.

Die röntgenspektroskopischen Ergebnisse werden in derselben Weise wie früher mitgeteilt, und zwar so, dass erst die Plattennummer, dann  $\alpha$ , d. h. der Abstand in Millimeter auf der Platte zwischen Absorptionskante und der  $ClK\beta_1$ -Linie ( $\lambda = 4394 \cdot 1$  X.E.), dann der Mittelwert von  $\alpha$  und schliesslich die entsprechenden Wellenlängenwerte in X.E. ( $10^{-11}$  cm) angegeben werden.

#### 1. $K_2MnCl_5$ <sup>3)</sup>.

Die Verbindung wird durch Einleitung von Chlorwasserstoff in eine mit Kaliumacetat versetzte essigsaurer Lösung von Kaliumpermanganat erhalten. Rote Kristalle.

Analyse: 0·1936 g Substanz 0·0880 g  $Mn_2P_2O_7$ ; 0·1643 g Substanz 0·3779 g  $AgCl$ .  $Mn$ : gef. 17·59%, ber. 17·70%.  $Cl$ : gef. 56·90%, ber. 57·12%.

#### Röntgenuntersuchung:

$ClK$	138	0·01	0·69	$\lambda_1 = 4394 \cdot 1$ X.E.
$ClK$	142	0·00	0·68	

<sup>1)</sup> Vgl. VI und VII. <sup>2)</sup> M. SIEGBAHN, Phil. Mag. **48**, 217. 1924. E. BÄCKLIN, Z. Instr. **47**, 373. 1927. Das von mir verwendete Instrument wurde mir gütigst von Herrn Prof. Dr. M. SIEGBAHN leihweise übergeben. <sup>3)</sup> MEYER und BEST, Z. anorg. Ch. **22**, 169. 1899.

2.  $[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$ <sup>1)</sup>.

Darstellung und Analysenresultate hat der eine von uns schon früher veröffentlicht<sup>1)</sup>. Grüne Kristalle.

Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	137	0·05	0·53	0·05;    0·53;	$\lambda_1 = 4393\cdot6$ X.E.
<i>ClK</i>	140	0·04	0·55		$\lambda_2 = 4384\cdot9$ X.E.
<i>ClK</i>	141	0·06	0·52		

3.  $K_2FeCl_5$ <sup>2)</sup>.

12 g  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O + 2$  g  $KCl$ . Ziegelrote, schwach hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·1849 g Substanz 0·0471 g  $Fe_2O_3$  und 0·4237 g  $AgCl$ .  
 $Fe$ : gef. 17·82 %, ber. 17·94 %.  $Cl$ : gef. 56·69 %, ber. 56·95 %.

Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	407	0·12	0·60	0·12;    0·61;	$\lambda_1 = 4392\cdot0$ X.E.
<i>ClK</i>	450	0·11	0·62		$\lambda_2 = 4383\cdot6$ X.E.

4.  $Cs_2FeCl_5$ <sup>2)</sup>.

6 g  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O + 2$  g  $CsCl$ . Ziegelrote Kristalle.

Analyse: 0·1623 g Substanz 0·0258 g  $Fe_2O_3$  und 0·2322 g  $AgCl$ .  
 $Fe$ : gef. 11·12 %, ber. 11·20 %.  $Cl$ : gef. 35·39 %, ber. 35·55 %.

Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	459	0·14	0·64	0·12;    0·64;	$\lambda_1 = 4392\cdot0$ X.E.
<i>ClK</i>	489	0·11	0·64		$\lambda_2 = 4383\cdot1$ X.E.

5.  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ <sup>3)</sup>.

5 g  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O + 2$  g  $CsCl$ . Blauviolette Kristalle.

Analyse: 0·1074 g Substanz 0·0494 g  $CoSO_4$ ; 0·1734 g Substanz 0·2215 g  $AgCl$ .  $Co$ : gef. 17·50 %, ber. 17·65 %.  $Cl$ : gef. 31·60 %, ber. 31·83 %.

Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	426	0·31	0·68	0·32;    0·66;	$\lambda_1 = 4388\cdot6$ X.E.
<i>ClK</i>	448	0·32	0·65		$\lambda_2 = 4382\cdot7$ X.E.

6.  $KNiCl_3 \cdot 5H_2O$ <sup>4)</sup>.

Eine konzentrierte, schwach salzaure Lösung von 10 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  wird mit 2 g  $KCl$  in Wasser versetzt. Nach Konzentrieren kristallisiert die Verbindung allmählich aus. Grüne Kristalle.

<sup>1)</sup> F. OLSSON, Diss., Upsala 1927. <sup>2)</sup> WALDEN, Z. anorg. Ch. 7, 331. 1894.

<sup>3)</sup> CAMPBELL, Z. anorg. Ch. 8, 126. 1895. <sup>4)</sup> Früher nicht in der Literatur angegeben.

Analyse: 0·2115 g Substanz 0·2104 g  $NiC_8H_4N_4O_4$ ; 0·1829 g Substanz 0·2685 g  $AgCl$ .  $Ni$ : gef. 20·21%, ber. 19·94%.  $Cl$ : gef. 36·32%, ber. 36·15%.

Röntgenuntersuchung:

$ClK$	417	0·26	0·59	$\lambda_1 = 4389\cdot7$ X.E.
$ClK$	456	0·24	0·58	

7.  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O^1$ .

4 g  $KCl$  + 5 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Blaugrüne Kristalle.

Analyse: 0·2760 g Substanz 0·0680 g  $CuO$  und 0·4998 g  $AgCl$ .  $Cu$ : gef. 19·68%, ber. 19·89%.  $Cl$ : gef. 44·80%, ber. 44·38%.

Röntgenuntersuchung<sup>2)</sup>:

$ClK$	404	0·14	0·56	$\lambda_1 = 4391\cdot9$ X.E.
$ClK$	405	0·12	0·58	

$ClK$	451	0·12	0·60	$\lambda_2 = 4384\cdot0$ X.E.
$ClK$	490	0·13	0·56	

8.  $KCuCl_3$ .

Ein Gemisch von feingepulvertem  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  und  $KCl$  wird mehrere Tage mit Salzsäure ( $D = 1\cdot19$ ) geschüttelt, wobei die gesuchte Verbindung als braune Nadeln erscheint.

Analyse: 0·3116 g Substanz 0·1192 g  $CuO$  und 0·6482 g  $AgCl$ .  $Cu$ : gef. 30·12%, ber. 30·41%.  $Cl$ : gef. 50·71%, ber. 50·89%.

Röntgenuntersuchung:

$ClK$	418	0·09	0·58	$\lambda_1 = 4392\cdot7$ X.E.
$ClK$	510	0·10	0·55	

$ClK$	512	0·07	0·57	$\lambda_2 = 4384\cdot3$ X.E.
$ClK$	518	0·06	0·57	

9.  $CsCuCl_3$ <sup>3)</sup>.

2 g  $CsCl$  + 5 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Granatrote Kristalle.

Analyse: 0·1512 g Substanz 0·0402 g  $CuO$  und 0·2143 g  $AgCl$ .  $Cu$ : gef. 21·24%, ber. 21·00%.  $Cl$ : gef. 35·06%, ber. 35·14%.

Röntgenuntersuchung:

$ClK$	403	0·12	0·59	$\lambda_1 = 4392\cdot2$ X.E.
$ClK$	491	0·10	0·58	

<sup>1)</sup> RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **94**, 507. 1855. <sup>2)</sup> Möglicherweise ist die kurz wellige Kante nicht einfach. <sup>3)</sup> WELLS und DUPREE, Z. anorg. Ch. **5**, 300. 1894.

10.  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O^1)$ .

7 g  $ZnCl_2$  + 3 g  $NaCl$ . Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0.3258 g Substanz 0.1601 g  $Zn_2P_2O_7$ ; 0.1813 g Substanz 0.3394 g  $AgCl$ . Zn: gef. 21.08 %, ber. 21.28 %. Cl: gef. 46.31 %, ber. 46.16 %.

## Röntgenuntersuchung:

$$\begin{array}{lll} ClK & 413 & 0.45 \\ ClK & 445 & 0.47 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 0.46; \lambda = 4386.2 \text{ X.E.}$$

Vielelleicht gibt es eine sehr schwache Absorptionskante mit  $\alpha = 0.61$  bzw. 0.59, im Mittel also 0.60.  $NaCl$  gibt  $\alpha = 0.59$  und geht vielleicht als geringe Verunreinigung in die Substanz ein.

11.  $K_2ZnCl_4^2)$ .

5 g  $ZnCl_2$  + 3 g  $KCl$ . Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0.2065 g Substanz 0.1112 g  $Zn_2P_2O_7$ ; 0.1623 g Substanz 0.3246 g  $AgCl$ . Zn: gef. 23.10 %, ber. 22.90 %. Cl: gef. 49.48 %, ber. 49.70 %.

## Röntgenuntersuchung:

$$\begin{array}{lll} ClK & 406 & 0.47 \\ ClK & 454 & 0.49 \\ ClK & 516 & 0.47 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 0.48; \lambda = 4385.8 \text{ X.E.}$$

12.  $Cs_2ZnCl_4^3)$ .

2 g  $CsCl_2$  + 4 g  $ZnCl_2$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0.1626 g Substanz 0.0525 g  $Zn_2P_2O_7$ ; 0.1313 g Substanz 0.1586 g  $AgCl$ . Zn: gef. 13.85 %, ber. 13.83 %. Cl: gef. 29.88 %, ber. 30.00 %.

## Röntgenuntersuchung:

$$\begin{array}{lll} ClK & 472 & 0.52 \\ ClK & 488 & 0.53 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 0.52; \lambda = 4385.1 \text{ X.E.}$$

13.  $(NH_4)_2ZnCl_4^4)$ .

3 g  $NH_4Cl$  + 8 g  $ZnCl_2$ . Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0.2030 g Substanz 0.1279 g  $Zn_2P_2O_7$ ; 0.1377 g Substanz 0.3244 g  $AgCl$ . Zn: gef. 27.02 %, ber. 26.87 %. Cl: gef. 58.25 %, ber. 58.30 %.

<sup>1)</sup> EPHRAIM, Z. anorg. Ch. 59, 56. 1908. <sup>2)</sup> EPHRAIM, Z. anorg. Ch. 59, 56. 1908. <sup>3)</sup> WELLS und CAMPBELL, Z. anorg. Ch. 5, 273. 1894. <sup>4)</sup> PIERRE, Ann. Chim. et Physique (3) 16, 250. 1845.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	420	0·44	
<i>ClK</i>	421	0·44	
<i>ClK</i>	465	0·47	
<i>ClK</i>	485	0·45	
<i>ClK</i>	486	0·47	

14. ( $(NH_4)_3ZnCl_5$ )<sup>1)</sup>.

8 g  $NH_4Cl + 4$  g  $ZnCl_2$ . Weisse, schwach hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·2602 g Substanz 0·1343 g  $Zn_2P_2O_7$ ; 0·1404 g Substanz 0·3391 g  $AgCl$ .  $Zn$ : gef. 22·14%, ber. 22·03%.  $Cl$ : gef. 59·75%, ber. 59·74%.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	411	0·44	
<i>ClK</i>	447	0·46	
<i>ClK</i>	487	0·48	
<i>ClK</i>	517	0·48	

15.  $LiCdCl_3 \cdot 3 \cdot 5 H_2O$ <sup>2)</sup>.

Äquivalente Mengen. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·1629 g Substanz 0·1170 g  $CdSO_4$  und 0·2411 g  $AgCl$ .  $Cd$ : gef. 38·72%, ber. 38·92%.  $Cl$ : gef. 36·61%, ber. 36·84%.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	422	0·42	0·81		$\lambda_1 = 4387\cdot0$ X.E.
<i>ClK</i>	457	0·41	0·77		0·41; 0·79;
<i>ClK</i>	458	0·41	0·78		$\lambda_2 = 4380\cdot5$ X.E.

16.  $KCdCl_3 \cdot H_2O$ <sup>3)</sup>.

6 g  $CdCl_2 \cdot 2 H_2O + 2$  g  $KCl$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·1921 g Substanz 0·1456 g  $CdSO_4$  und 0·3015 g  $AgCl$ .  $Cd$ : gef. 40·86%, ber. 40·74%.  $Cl$ : gef. 38·83%, ber. 38·56%.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	410	0·43	0·74		$\lambda_1 = 4386\cdot8$ X.E.
<i>ClK</i>	452	0·42	0·75		$\lambda_2 = 4381\cdot3$ X.E.

17.  $CsCdCl_3$ )<sup>4)</sup>.

2 g  $CdCl_2 \cdot 2 H_2O + 2$  g  $CsCl$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2943 g Substanz 0·1729 g  $CdSO_4$  und 0·3581 g  $AgCl$ .  $Cd$ : gef. 31·67%, ber. 31·97%.  $Cl$ : gef. 30·10%, ber. 30·26%.

<sup>1)</sup> BAXTER und LAMB, Am. chem. J. **31**, 229. 1904. <sup>2)</sup> CHANEVANT, Ann. Chim. et Physique (6) **30**, 5. 1893. <sup>3)</sup> v. HAUER, Ber. Wien. Akad. **15**, 33. 1855.

<sup>4)</sup> WELLS und WALDEN, Z. anorg. Ch. **5**, 266. 1894.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	430	0·40	0·72	$\lambda_1 = 4387\cdot0$ X.E.
<i>ClK</i>	467	0·40	0·71	
<i>ClK</i>	470	(0·44)	0·72	

$$\lambda_2 = 4381\cdot7 \text{ X.E.}$$

18.  $NH_4CdCl_3$ <sup>1</sup>).

8 g  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  + 2 g  $NH_4Cl$ . Im Exsiccator über  $H_2SO_4$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·3054 g Substanz 0·2681 g  $CdSO_4$  und 0·5514 g  $AgCl$ .

*Cd*: gef. 47·33 %, ber. 47·45 %. *Cl*: gef. 44·67 %, ber. 44·92 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	428	0·42	0·77	$\lambda_1 = 4386\cdot6$ X.E.
<i>ClK</i>	429	0·43	0·77	
<i>ClK</i>	442	0·45	0·76	
<i>ClK</i>	443	(0·41)	0·75	

$$\lambda_2 = 4381\cdot0 \text{ X.E.}$$

19.  $K_4CdCl_6$ <sup>2</sup>).

3 g  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  + 6 g  $KCl$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2982 g Substanz 0·1272 g  $CdSO_4$  und 0·5285 g  $AgCl$ .

*Cd*: gef. 23·00 %, ber. 23·34 %. *Cl*: gef. 43·84 %, ber. 44·18 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	412	0·42	0·64	$\lambda_1 = 4386\cdot8$ X.E.
<i>ClK</i>	444	0·42	0·65	

$$\lambda_2 = 4382\cdot9 \text{ X.E.}$$

20.  $Na_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ <sup>3</sup>).

5 g  $NaCl$  + 10 g  $SnCl_4$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2779 g Substanz 0·0859 g  $SnO_2$  und 0·4889 g  $AgCl$ .

*Sn*: gef. 24·35 %, ber. 24·45 %. *Cl*: gef. 43·52 %, ber. 43·82 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	409	0·23	0·65	$\lambda_1 = 4390\cdot0$ X.E.
<i>ClK</i>	459	0·26	0·67	

$$\lambda_2 = 4382\cdot7 \text{ X.E.}$$

21.  $K_2SnCl_6$ <sup>3</sup>).

8 g  $SnCl_4$  + 6 g  $KCl$ . Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2963 g Substanz 0·1094 g  $SnO_2$  und 0·6194 g  $AgCl$ .

*Sn*: gef. 29·08 %, ber. 28·97 %. *Cl*: gef. 51·71 %, ber. 51·94 %.

<sup>1</sup>) v. HAUER, Ber. Wien. Akad. **13**, 450. 1854. <sup>2</sup>) v. HAUER, Ber. Wien. Akad. **15**, 33. 1855. <sup>3</sup>) BOLLEY, Lieb. Ann. **39**, 100. 1841.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	414	0·25	0·66	0·26;    0·67;	$\lambda_1 = 4389\cdot6$ X.E.
<i>ClK</i>	441	0·26	0·69		
<i>ClK</i>	497	0·26	0·68		
<i>ClK</i>	498	0·25	0·66		
<i>ClK</i>	499	0·27	0·66		

22. ( $(NH_4)_2SnCl_6$ <sup>1</sup>).10 g  $SnCl_4$  + 5 g  $NH_4Cl$ . Weisse Kristalle.Analyse: 0·1938 g Substanz 0·0797 g  $SnO_2$  und 0·4540 g  $AgCl$ .  
 $Sn$ : gef. 32·39 %, ber. 32·30 %.  $Cl$ : gef. 57·95 %, ber. 57·89 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	415	0·24	0·64	0·25;    0·66;	$\lambda_1 = 4389\cdot7$ X.E.
<i>ClK</i>	440	0·25	0·67		
<i>ClK</i>	460	0·26	0·65		
<i>ClK</i>	469	0·26	0·67		
<i>ClK</i>	514	0·25	0·67		

23.  $LiSbCl_6 \cdot 4H_2O$ <sup>2</sup>).5 g  $SbCl_5$  werden in verdünnter  $HCl$  gelöst und nach Sättigung mit Chlor mit einer möglichst konzentrierten Lösung von 5 g  $LiCl$  gemischt. Nach Verdampfen auf dem Wasserbade bekommt man die weisse hygroskopische Verbindung, die im Exsiccator aufbewahrt wird.Analyse: 0·2062 g Substanz 0·0833 g  $Sb_2S_3$ ; 0·1678 g Substanz 0·3524 g  $AgCl$ .  $Sb$ : gef. 28·85 %, ber. 29·18 %.  $Cl$ : gef. 51·95 %, ber. 51·65 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	423	0·22	0·68	0·20;    0·59;	$\lambda_1 = 4390\cdot7$ X.E.
<i>ClK</i>	492	0·21	0·59		
<i>ClK</i>	515	0·18	0·58		

24.  $KSbCl_6 \cdot H_2O$ <sup>2</sup>).Wie 23. 10 g  $SbCl_5$  + 2 g  $KCl$ . Weisse hygroskopische Kristalle.Analyse: 0·1977 g Substanz 0·0845 g  $Sb_2S_3$ ; 0·1812 g Substanz 0·3980 g  $AgCl$ .  $Sb$ : gef. 30·53 %, ber. 30·81 %.  $Cl$ : gef. 54·34 %, ber. 54·54 %.

## Röntgenuntersuchung:

<i>ClK</i>	427	0·16	0·56	0·16;    0·57;	$\lambda_1 = 4391\cdot3$ X.E.
<i>ClK</i>	449	0·15	0·57		

<sup>1)</sup> BOLLEY, Lieb. Ann. 39, 100. 1841.<sup>2)</sup> WEINLAND und FEIGE, Ber.

Dtsch. chem. Ges. 36, 244. 1903.

25.  $K_2PtCl_6$ .

Käuflich, reinst.

Röntgenuntersuchung:

$ClK$	188	0·19	0·76	$0\cdot18; \quad 0\cdot76;$	$\lambda_1 = 4390\cdot9$ X.E.
$ClK$	215	0·18	0·77		
$ClK$	225	0·18	0·76		$\lambda_2 = 4381\cdot0$ X.E.

## Zusammenfassung.

Es wird das  $K$ -Röntgenabsorptionsspektrum des Chlors in 25 verschiedenen festen Chlorosalzen von 13 verschiedenen Typen beschrieben und deren Wellenlängenwerte angegeben.

Von den untersuchten Verbindungen geben alle, mit Ausnahme der Zinkverbindungen, zwei gut getrennte Kanten von etwa demselben Typus, wie früher für nicht-ionogen gebundene Chloratome gefunden ist.

Die Wellenlängen dieser Kanten stimmen im allgemeinen gut mit denjenigen der einfachen Schwermetallchloride überein.

Die Annahme eines komplexen Ions ( $MeCl_c$ ) mit nicht-polarer Bindung wird wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>.

1) Sowohl in instrumenteller wie ökonomischer Hinsicht ist die vorliegende Untersuchung von den Herren Prof. Dr. M. SIEGBAHL und Prof. Dr. L. RAMBERG, Upsala, sowie von der Nobelstiftung der Kungl. Vetenskaps Akad. unterstützt worden, wofür ich auch hier meinen ergebensten Dank sage. Für das Entgekommen, das mir Herr Direktor W. KUGELBERG der Akkumulatorenfabrik A. B. Tudor, Stockholm, bei der Anschaffung einer grösseren Akkumulatorenbatterie zeigte, bezeuge ich auch hier meinen Dank. OTTO STELLING.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Januar 1930.

# Einige Bemerkungen über Energieaustausch innerhalb Molekülen und zwischen Molekülen bei Zusammenstoss.

Von

Oscar Knefler Rice<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. 2. 30.)

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von mehreren Äthern und von Propionaldehyd, die sich im Gaszustand monomolekular zersetzen, nehmen schon bei höheren Drucken ab, als man erwarten würde. Dies bedeutet, dass die Aktivierungs geschwindigkeit durch Stöße nicht so gross ist, wie man für solche komplizierte Moleküle erwarten würde. Es sieht aus, als ob der Energieaustausch innerhalb des Moleküls behindert ist (so dass es wie ein kleineres Molekül wirkt), oder als ob der Energieaustausch zwischen den Molekülen beim Zusammenstoss relativ klein ist. Die Tatsache, dass Wasserstoff beinahe dieselbe Aktivierungswirksamkeit hat, wie die organischen Moleküle selbst, spricht für die erste Möglichkeit. Es werden einige theoretische Betrachtungen über den Energieaustausch angestellt. Auch wird folgendes gezeigt: Wenn die erste Möglichkeit die richtige ist, so müsste man erwarten, dass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei hohem Druck unabhängig von dem Druck sein würde, um bei etwas geringeren Drucken abzunehmen und wiederum bei noch niedrigeren Drucken einen kleineren, aber wieder konstanten Wert anzunehmen.

Die Theorie der monomolekularen Zersetzung komplizierter Moleküle im Gaszustand nimmt an, dass die Desaktivierungsgeschwindigkeit gleich dem Produkt des Bruchteils aktiverter Moleküle und der Zahl der Zusammenstösse pro Molekül pro Zeiteinheit gegeben ist. Diese Betrachtung fußt auf der Annahme, dass Desaktivierung bei jedem Zusammenstoss eines aktvierten Moleküls mit einem inakti vierten Molekül stattfindet. Durch Benutzung des Prinzips mikroskopischer Reversibilität findet man, dass die Aktivierungsgeschwindigkeit durch das Produkt des Gleichgewichtsbruchteils aktiverter Moleküle und der Zahl der Zusammenstösse gegeben ist<sup>2)</sup>. Bei hohen Drucken, wo die Aktivierungsgeschwindigkeit viel grösser als die Reaktionsgeschwindigkeit ist, ist die Zersetzung eines Gases aus grossen organischen Molekülen gewöhnlich durch eine Gleichung erster Ord

<sup>1)</sup> OSCAR KNEFLER RICE, National Research Fellow (U.S.A.).      <sup>2)</sup> HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 230. 1926. RICE und RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **49**, 1619. 1926. Wie gewöhnlich in diesen Fällen nehmen wir an, dass gas kinetische Querschnitte in Frage kommen, weil es sich um blosse Kernschwingungen handelt. Siehe aber KALLMANN und LONDON, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 239. 1929 (Äther z. B. haben Dipolmomente).

nung<sup>1)</sup> gegeben, d. h. die spezifische Geschwindigkeit ist unabhängig vom Druck. Wenn der Druck abnimmt, nimmt die relative Aktivierungsgeschwindigkeit auch ab, so dass die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten aktivierten Moleküle nicht genügt, um die Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten; diese wird also kleiner. Man kann die Größenordnung des Bruchteils von Molekülen, der sich im aktivierte Zustand befindet, schätzen, und zwar hängt dieser von der Kompliziertheit des Moleküls ab. Im allgemeinen gilt der Satz: Je grösser das Molekül, desto grösser die Wahrscheinlichkeit, dass es viel Energie enthält. Man kann auch in bekannter Weise die Zahl der Zusammenstöße finden. Den Druck, unter welchem die Geschwindigkeitskonstante abzunehmen beginnt, kann man also berechnen.

Vergleicht man diese Rechnung mit den Experimenten im Falle von Azomethan, so findet man, dass die Abnahme annähernd bei dem erwarteten Druck stattfindet<sup>2)</sup>. In diesem Falle ist also die Berechnung der Aktivierungsgeschwindigkeit wahrscheinlich korrekt. Demgegenüber fällt in anderen Fällen, die von HINSELWOOD und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind<sup>3)</sup>, die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei viel höheren Drucken ab als den erwarteten. Diese Tatsache muss folgendes bedeuten: Entweder trifft es nicht zu, dass bei jedem Zusammenstoss eines aktivierte Moleküls Desaktivierung (mit entsprechenden Aktivierung) stattfindet, oder die Berechnung des Bruchteils aktiver Moleküle ist nicht richtig.

Wir wollen jetzt die Einzelheiten der Berechnung dieses Bruchteils erörtern. In der obigen Auffassung haben wir ganz summarisch von einer Art aktiver Moleküle gesprochen. Wenn man jedoch alle Einzelheiten betrachten will, muss man sich an die Tatsache erinnern, dass aktivierte Moleküle verschiedener Energie möglich sein werden, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit immer grösser sein wird, je grösser die Energie des Moleküls ist. Für den gegenwärtigen Zweck ist es aber zulässig, dass man sowohl alle aktivierte Moleküle als gleich betrachten, als auch ein klassisches Modell des Moleküls anwenden kann. Wir nehmen also an, dass die Energie als eine Summe

<sup>1)</sup> Wir richten uns nach TOLMAN (Statistical Mechanics, Chemical Catalog Co. New York 1927), indem wir zwischen den Ausdrücken „erster Ordnung“ (first order) und „monomolekular“ unterscheiden. <sup>2)</sup> RICE, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 118. 1928. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 1065. 1928. <sup>3)</sup> HINSELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 221. 1926. (A) **114**, 84. 1927. HINSELWOOD und ASKEY, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 215. 1927. GLASS und HINSELWOOD, J. chem. Soc. London **1929**, 1804.

von „Quadratgliedern“ (Quadrate der Koordinaten und Impulse) ausgedrückt werden kann<sup>1)</sup>. Man berechnet dann den Gleichgewichtsbruchteil der aktivierten Moleküle (Energie grösser als ein gewisser Wert  $\varepsilon_0$ ). Dieser hängt auch von der Zahl  $n$  der Quadratglieder ab und ist  $\left(\varepsilon_0 > \frac{n k T}{2}\right)^2$

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}; \quad (1)$$

$k$  ist die BOLTZMANNSCHE Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\Gamma$  bezeichnet die gewöhnliche  $\Gamma$ -Funktion. Gewöhnlich definiert man als Aktivierungsenergie  $Q = \varepsilon_0 - \frac{n-2}{2} k T$ . So findet man

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{Q}{kT} + \frac{n-2}{2}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{Q}{kT} - \frac{n-2}{2}}, \quad (2)$$

was man benutzen könnte, wenn man  $n$  kennen würde.

HINSHELWOOD kehrt die obigen Betrachtungen um. Er nimmt an, dass Desaktivierung bei jedem Zusammenstoss stattfindet und findet den Betrag von  $W$  und daher auch  $n$  durch Berechnung aus dem Druck, bei welchem die Geschwindigkeit abnimmt. So findet er für  $n$  folgendes: Propionaldehyd 13, Äthyläther 8, Methyläther 11, Methyläthyläther 9, Methylpropyläther 12<sup>3)</sup>.

Diese Beträge stimmen nicht mit den erwarteten überein. Diese grossen Moleküle sollten grössere  $n$  haben<sup>4)</sup>.  $n$  für Azomethan<sup>5)</sup> ist 25, und  $n$  für Methylisopropylidiimid<sup>5)</sup> ist 33. Trotzdem ist Azomethan

1) Man sollte die Zahl der Quadratglieder aus der Zahl der Atome berechnen können, aber man gebraucht eine kleinere Zahl, weil das Molekül wirklich nicht klassisch wirkt. Siehe RICE, C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 304. Paris 1928.

2) HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) 113, 230. 1926. 3) Diese Werte sind als maximale zu betrachten, denn in keinem Falle wurde die wirkliche Geschwindigkeit für hohe Drücke erreicht. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Werte wesentlich verändert werden würden, wenn die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Energie in Betracht käme. Siehe z. B. RICE und RAMSPERGER, loc. cit., S. 1627, ausserdem auch J. Am. chem. Soc. 50, 619. 1928. 4) RICE und RAMSPERGER, loc. cit., 50, S. 619. Für weitere Einzelheiten über die Bedeutung von  $n$  und seine Grösse siehe RICE (C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 304. Paris 1928). Es ist nicht zu erwarten, wie schon bemerkt, dass HINSHELWOOD einen ebenso grossen Betrag von  $n$  finden sollte, wenn das Molekül wirklich klassisch wirken würde; immerhin sollten sie grösser sein, als tatsächlich gefunden wurde.

5) RICE und RAMSPERGER, loc. cit., 50, S. 618. RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. 51, 2134. 1929. Eine genauere (aber noch klassische) Formel wurde in diesen Fällen

nicht komplizierter als das einfachste der von HINSELWOOD untersuchten Moleküle. Wenn wir  $W$  als Funktion von  $n$  als  $W(n)$  bezeichnen und annehmen, dass  $\frac{Q}{kT}$  die ganz gewöhnliche Grösse 35 hat, so finden wir folgende Verhältnisse:

$$W(8) : W(12) : W(24) : W(36) = 1 : 12 \cdot 5 : 1760 : 37\,000.$$

So sieht man, dass die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Fällen viel geringer ist, als die theoretische. RAMSPERGER und der Verfasser<sup>1)</sup> haben diese Schwierigkeit zu beseitigen versucht, indem sie die Vermutung aufstellten, dass es im Molekül eine Bindung gibt, welche die Energie nicht gut überträgt. Wenn dies der Fall wäre, würde das Molekül abgeteilt sein, und ein Teil könnte wie ein kleineres Molekül wirken. Man weiss aber sicher nur, dass die von HINSELWOOD untersuchten Moleküle sich anders verhalten als Azomethan. Man muss andere Beweise suchen, wenn man unterscheiden will, ob man es mit einer Eigenschaft der Moleküle oder mit einer Eigenschaft der Zusammenstösse zu tun hat. In dieser Mitteilung werden einige Betrachtungen angestellt, die vielleicht zur Klärung der Frage beitragen können.

HINSELWOOD und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben gefunden, dass Wasserstoff die Eigenschaft hat, die Geschwindigkeit im Falle von Äthern und von Propionaldehyd bis zu ihrer Hochdruckgrösse zu steigern, und zwar ist der Wasserstoff ungefähr so wirksam wie der organische Stoff selbst, d. h. die spezifische Geschwindigkeit hängt nur von dem gesamten Druck und nicht von den Teildrucken ab. Dies würde man annähernd erwarten, wenn die Desaktivierungswahrscheinlichkeit beim Zusammenstoss mit Wasserstoff ebenso gross wäre, wie beim Zusammenstoss mit einem organischen Molekül<sup>3)</sup>.

angewandt. Bei Methylisopropylidimid ist  $n$  beinahe, aber nicht ganz so gross wie man erwartete.

<sup>1)</sup> RICE und RAMSPERGER, loc. cit., 50, S. 619. <sup>2)</sup> HINSELWOOD und Mitarbeiter, loc. cit. Auch HINSELWOOD und ASKEY, Pr. Roy. Soc. (A) 116, 163. 1927.

<sup>3)</sup> Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die Desaktivierungsausbeute von der Grössenordnung 1 sein würde, wenn ein Wasserstoffmolekül in statistisches Gleichgewicht mit einem organischen Molekül während eines Zusammenstosses kommt. Dies beschreibt natürlich das durchschnittliche Ergebnis eines Zusammenstosses. A fortiori geschieht es, wenn ein Zusammenstoss zwischen zwei organischen Molekülen stattfindet (RICE und KASSEL, siehe RICE, C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 314. Paris 1928). In diesen Betrachtungen wurde angenommen, dass das organische Molekül wirklich wie ein kleineres wirkt. Dies ist natürlich nicht wichtig für unseren

Wir nannten im vorletzten Paragraph fünf Fälle, in welchen wir annehmen müssen, entweder 1. dass die Desaktivierungsausbeute 1 ist und innerhalb des Moleküls etwas wirkt, das das Molekül zwingt, wie ein einfacheres Molekül zu erscheinen, oder 2. dass die Desaktivierungsausbeute [die dann etwa zwischen  $\frac{1}{150}$  und  $\frac{1}{25\,000}$  für die verschiedenen organischen Stoffe variieren würde<sup>1)</sup>], doch immer beinahe dieselbe ist, wenn der Zusammenstoss mit einem zweiten Molekül derselben Art oder mit einem so verschiedenen Molekül wie Wasserstoff stattfindet. Die Unwahrscheinlichkeit der zweiten Möglichkeit lässt uns glauben, dass die Desaktivierungsausbeute wirklich annähernd 1 ist, und dass die beschriebenen Erscheinungen wirklich nicht aus einer Eigenschaft der Zusammenstöße, sondern aus einer Eigenschaft der Moleküle folgen.

Einige Bemerkungen sind über die Experimente, auf denen dieser Schluss basiert, zu machen. Erstens wollen wir beachten, dass andere nicht reagierende Gase meistens nicht wie Wasserstoff<sup>2)</sup> wirken. Diese Tatsache entkräftet natürlich den Beweisgrund etwas. Doch ist in allen diesen Fällen die Aktivierungswirkung schwächer; wenn irgendein nicht-reagierendes Gas eine grössere Aktivierungswirkung hätte, dann müsste die Vermutung ungültig sein, dass jeder Zusammenstoss mit Wasserstoff oder einem anderen organischen Molekül Aktivierung als Ergebnis hat. Zweitens würde der Beweis durchschlagender sein,

---

gegenwärtigen Zweck, weil es in einer der Möglichkeiten, welche wir unterscheiden wollen, schon enthalten ist. Aber die Annahme des statistischen Gleichgewichts ist wichtig und vielleicht nicht erfüllt. Es würde aber genügen anzunehmen, dass der Wasserstoff bloss mit denjenigen Oszillatoren des Moleküls, welche es wirklich berührte, im statistischen Gleichgewicht ist. Selbst dies ist wahrscheinlich nicht erfüllt, wie wir sehen werden, aber es kann als Ausgangspunkt gebraucht werden und unser Problem besteht darin, zu untersuchen, ob sich ein gutes Resultat ergibt.

<sup>1)</sup> Berechnet aus dem gerechneten und dem erwarteten Betrag von  $n$ . Der erwartete Betrag ist vielleicht halb so gross, als wenn das Molekül nicht gequantelt wäre. Wir kennen die Bruchteile von aktivierten Molekülen, die mit dem gerechneten oder mit dem erwarteten Betrag von  $n$  korrespondieren. Wenn die wirkliche Ursache des Reaktionsgeschwindigkeitsabfalls eine kleine Desaktivierungsausbeute ist, so muss natürlich diese Ausbeute gleich dem Verhältnis dieser Bruchteile sein. <sup>2)</sup> HINSHELWOOD und Mitarbeiter, loc. cit. Es ist besonders merkwürdig, dass die Wirksamkeit von einigen anderen organischen Molekülen nicht gross ist. Man könnte erwarten, dass Moleküle wie *CO* vielleicht nicht so gut auf die äusseren Wasserstoffatome des organischen Moleküls wirken würden. Siehe auch die überraschenden Ergebnisse von HECKERT und MACK (J. Am. chem. Soc. 51, 2706. 1929).

wenn für alle Fälle Versuche unter besonderen Wasserstoffdrucken vorliegen würden. Solche Versuche sind aber, selbst bei mässig niedrigen Drucken, nicht gemacht worden, ausser in dem Falle des Methyläthers. Da es aber ziemlich sicher ist, dass die wirkliche Hochdruckgeschwindigkeitskonstante niemals erreicht wurde, so sollten die Geschwindigkeiten bei den angewandten Wasserstoffdrucken die höchste bisher beobachtete Geschwindigkeit übersteigen, falls Wasserstoff eine vergleichsweise sehr grosse Aktivierungswirksamkeit hätte. Dieses Argument ist indessen nicht sehr sicher, so dass Versuche über diese Frage, sowie auch über die Wirkung anderer Gase sehr wertvoll sein dürften.

Zu diesen Bemerkungen kann man einige theoretische Betrachtungen hinzunehmen, bei denen es sich um die relativen Wahrscheinlichkeiten von Energieaustausch innerhalb eines Moleküls und zwischen Molekülen beim Zusammenstoss handelt. Man kann allgemein erwarten, wie von POLANYI und WIGNER<sup>1)</sup> bemerkt, dass die Kräfte zwischen zwei zusammenstossenden Molekülen etwas geringer sein werden, als die innerhalb eines einzigen Moleküls wirkenden. Das tritt aber besonders im Falle der anziehenden Kräfte ein; die abstossenden müssen immer gross genug sein, um die Bewegung der zusammenstossenden Moleküle stark ändern zu können. So kann ich nicht mit POLANYI und WIGNER übereinstimmen, dass der Fall ähnlich ist, wenn man eine schwache Bindung innerhalb eines Moleküls hat, und dass beim Zusammenstoss immer nur ein schwacher Energieaustausch stattfinden muss. Doch sollte man nicht erwarten, dass eine grosse Diskrepanz zwischen dem Austausch beim Zusammenstoss und innerhalb des Moleküls existieren sollte in der Richtung, dass der erste viel wirksamer sei. Das Folgende zeigt, welche grosse Diskrepanz unsere früheren Betrachtungen verlangen. Wenn wirklich ein Molekül abgeteilt ist, so ist ein Übergang von Energie von einem Teil nach einem anderen hinsichtlich der Aktivierung oder Desaktivierung so gut wie ein Zusammenstoss; die Geschwindigkeit dieses Prozesses pro Molekül hängt aber natürlich nicht von dem Druck ab. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann daher bei abnehmendem Druck wegen dieser konstanten Quelle der Aktivierung und Desaktivierung nicht unter einen gewissen Betrag fallen; jedenfalls ist dies der Fall, bis der Druck so gering ist, dass die Zahl der Moleküle, in

<sup>1)</sup> POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Chem. (A) HABER-Band, S. 445. 1928.

welcher das ganze Molekül und nicht nur ein Teil davon die nötige Energie besitzt, anfängt abzufallen. So würde man bei höheren Drucken eine Reaktion erster Ordnung finden, bei etwas niedrigeren Drucken dann ein Übergangsgebiet, worin die Geschwindigkeitskonstante abfällt, dann eine zweite Reaktion erster Ordnung und endlich ein weiteres Abfallen. Wäre das Molekül in mehr als zwei Teile abgeteilt, so könnte diese Reihe mehrere Male hintereinander bestehen. Da die von HINSHELWOOD untersuchten Reaktionen bei Drucken von ungefähr 20 mm kaum eine Anzeige der zweiten Reaktion erster Ordnung geben, können wir daraus schliessen, dass die Innenaktivierung nicht ebenso wirkungsvoll ist, wie die Stossaktivierung bei einem Druck von etwa 10 mm. Bei 10 mm ist die mittlere freie Weglänge im Gas grössenordnungsmässig  $3 \cdot 10^{-4}$  cm; also läuft das Molekül frei ungefähr (wahrscheinlich mehr als) 10 000 mal so lang als es im Zusammenstoss bleibt. Trotzdem ist der Zusammenstoss wirksamer als Aktivierungsmittel und also als Desaktivierungsmittel, als der Übergang der Energie von Teil zu Teil innerhalb des Moleküls, und das ist wenig glaubhaft. Daher meine ich, dass wir die Idee fallen lassen müssen, dass es innerhalb des Moleküls eine Bindung gibt, über welche die Energie nicht gehen kann.

Dennoch scheint es möglich, dass die scheinbare Kleinheit des Moleküls ihren Ursprung innerhalb des Moleküls findet. Sie würde sich dann folgendermassen erklären lassen. Die wirklichen Schwingungsfrequenzen des Moleküls sind mit sehr komplizierten Arten von Oszillationen, den sogenannten Normalschwingungen, vereinigt, die zu der Zersetzung des Moleküls nur indirekte Beziehung haben<sup>1)</sup>. Es ist möglich, dass einige Normalschwingungen nicht wirksam sind in bezug auf das Erfassen der notwendigen Energie (auch mit Bewegung in richtiger Richtung) seitens der besonderen Bindung des Moleküls, das sich spaltet. DENNISON<sup>2)</sup> z. B. findet in seiner Analyse des Methans, dass in einer der Normalschwingungen die Wasserstoffteilchen längs einer Kugeloberfläche sich bewegen. Wenn eine Dissoziation in diesem Falle stattfinden könnte, aber nur dann stattfinden würde, wenn ein Wasserstoffteilchen die notwendige Energie in Richtung der Verbindungslinie mit dem Kohlenstoff hätte, so wäre es unwahrscheinlich, dass dieser Vibrationsmodus eine grosse Wirkung auf die Re-

<sup>1)</sup> Ein wirkliches Molekül kann nur approximativ in solche Normalschwingungen analysiert werden, weil die Oszillatoren nicht rein harmonisch sind.

<sup>2)</sup> DENNISON, *Astrophys. J.* **62**, 84. 1925.

aktion haben könnte. Das Vorerwähnte ist natürlich nur als Hypothese anzunehmen, und es ist wahrscheinlich, dass es ganz unmöglich ist, Einzelheiten auszuarbeiten.

Aber vielleicht gibt es andere Möglichkeiten, die Tatsachen zu erklären. Z. B. vermutet man, dass eine Desaktivierung beim Zusammenstoss nur dann stattfinden kann, wenn die Energie in einem ziemlich kleinen Teil des Moleküls gesammelt wird (nämlich in einem Teil, der so gross ist, dass HINSHELWOODS Betrag für  $n$  herauskommen würde). Wenn dies jetzt gleichmässig der Fall wäre beim Zusammenstoss Wasserstoff—organisches Molekül und wie bei einem organischen Molekül—organisches Molekül, so würden die Tatsachen verständlich sein.

Der vorletzte Paragraph enthält nun einen Vorschlag, den man experimentell prüfen könnte, um vielleicht wenigstens zwischen den beiden oben erwähnten Möglichkeiten zu unterscheiden. Der Vorschlag lautet, dass eine Reaktion mehrere Gebiete von Reaktionen erster Ordnung haben kann. Dies sieht so aus, als sei es im Widerspruch zu der Idee, dass das Molekül besondere Arten der Schwingungen hat; in dem wirklichen Molekül mit unharmonischen Oszillatoren aber ist es unwahrscheinlich (wie schon in einer Fussnote erwähnt), dass diese vollkommen separierbar sein könnten. KASSEL<sup>1)</sup> hat früher auf die Möglichkeit hingewiesen, dass mit abnehmenden Drucken eine Reaktion zuerst nach zweiter Ordnung, dann nach erster, dann wieder nach zweiter verlaufen sollte. Es ist zu beachten, dass dies wirklich ein besonderer Fall von unserem Vorschlag ist, worin die Zahl der effektiven Quadratglieder ( $n$  wie von HINSHELWOOD berechnet) sehr klein ist. Bei gewöhnlichen Drucken ist die bei hohem Druck monomolekulare Reaktion in dem KASSELSchen Fall schon in ihrem Zustand zweiter Ordnung; der beobachtete Zustand erster Ordnung ist dann schon der zweite seiner Art. Jede Prüfung der KASSELSchen Theorie muss auch als eine Prüfung des vorstehenden Vorschlags angesehen werden.

Ich bin den Herren HEISENBERG, POLANYI und WIGNER für fördernde Ratschläge dankbar.

<sup>1)</sup> KASSEL, J. Am. chem. Soc. 50, 1344. 1928.

# Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden“ festen Verbindungen.

Von  
W. Jost.

(Eingegangen am 2. 2. 30.)

## Entgegnung auf die „Bemerkungen“ von A. SMEKAL.

Unter obigem Titel hatte vor einiger Zeit A. SMEKAL<sup>1)</sup> eine Arbeit publiziert, zu der ich ausführlicher Stellung genommen habe<sup>2)</sup>. Hierauf sind „Bemerkungen“ von SMEKAL erschienen<sup>3)</sup>, die mir dem wahren Sachverhalt keineswegs gerecht zu werden scheinen. Ich sehe mich daher zur Publikation folgender abschliessender Feststellungen gezwungen.

SMEKAL beanstandet es in der Einleitung, dass man an seinen theoretischen Vorstellungen Kritik übe, da es sich um keine abgeschlossene Theorie handle; zudem sei meine Kritik unzutreffend.

Nachdem er sich in einer Reihe von Arbeiten mit dem Leitfähigkeitsmechanismus fester Salze auseinandergesetzt hat, wobei immer wieder betont wurde, dass die Theorie in allen erreichbaren Einzelheiten mit der Erfahrung in Übereinstimmung sei, liegt kein Grund vor, dass man seine theoretischen Vorstellungen nur als vorläufigen Versuch wertet und darum von einer Kritik absieht.

## Zu Punkt 1 und 2 der Entgegnung von SMEKAL.

Diese Bemerkung ändert nichts an der Tatsache, dass in der von mir zitierten Arbeit<sup>4)</sup> dem  $\beta$ -AgJ ausschliesslich, dem AgCl und AgBr überwiegend Lockerionenleitung zugeschrieben wurde, und dass SMEKAL diese Ansicht erst in dem Augenblick aufgab, als sich herausgestellt hatte, dass sich dann die Ionen mit Lichtgeschwindigkeit bewegen würden<sup>5)</sup>. Dass nach SMEKALS neuer Deutung bei tiefen Temperaturen auch noch ein Beitrag der Lockerionen zur Leitfähigkeit vorhanden sein soll, steht zu den vorliegenden Betrachtungen in keinerlei Beziehung.

---

<sup>1)</sup> A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) 5, 60. 1929.    <sup>2)</sup> W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) 6, 88. 1929.    <sup>3)</sup> A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) 6, 103. 1929.    <sup>4)</sup> A. SMEKAL, Z. techn. Phys. 8, 561. 1927.    <sup>5)</sup> Vgl. hierzu insbesondere A. SMEKAL, Wien. Anz. vom 3. Mai 1928, Nr. 11, besonders Anm. 2 auf der dritten Seite.

Zu Punkt 3. Wenn man von einer gewissen Zahl beweglicher Ionen redet, so ist es immer sinnvoll, diesen eine gewisse Beweglichkeit zuzuordnen, die als Proportionalitätsfaktor zwischen mittlerer Zusatzgeschwindigkeit in Richtung des Feldes und Feldstärke definiert ist. Diese Beweglichkeit könnte natürlich eventuell mit der Feldstärke variieren.

Auch SMEKAL hat in seinen früheren Arbeiten, sofern überhaupt die Bedeutung der Konstanten in der Leitfähigkeitsformel diskutiert war, zuletzt noch<sup>1)</sup> ganz kürzlich die Trennung zwischen Dissoziationsgrad und Beweglichkeit zugelassen.

Zu Punkt 4, 5 und 6. SMEKAL hält also nicht nur die Behauptung aufrecht, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen grösser sein kann als die von Elektronen in Metallen, sondern erörtert nun sogar einen Mechanismus, bei dem die obere Grenze der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen über 100fach grösser sein soll als die von Elektronen. Über die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme mag der Leser entscheiden.

Zur Deutung der Erscheinungen wird postuliert, dass die Fortbewegung der Ionen durch „Quantensprünge“ erfolge, ohne dass die notwendigen quantitativen Daten unabhängig theoretisch vorausgesagt werden könnten. Um zu zeigen, dass sich Ionen mit Geschwindigkeiten von  $10^5$  cm/sec bewegen können, bedarf es nicht der Einführung des Begriffs „Quantensprünge“; denn das ist ja nur wenig mehr als die thermische Molekulargeschwindigkeit. Die Schwierigkeit liegt vielmehr darin, dass alle beweglichen Ionen schon bei sehr kleinen Feldstärken sich ausschliesslich in Richtung des Feldes bewegen müssten. Das ist sehr unwahrscheinlich, da der Gewinn eines Ions an potentieller Energie, wenn es in Richtung des Feldes um einen Gitterabstand springt, normalerweise extrem klein ist gegen dessen mittlere thermische Energie.

Zudem zeigen unter Zugrundelegung eines entsprechenden klassischen Modells durchgeföhrte Rechnungen von BRAUNBEK<sup>2)</sup>, dass man so die Leitfähigkeit um das  $10^6$ fache zu klein erhält; eben weil der Überschuss der in Richtung des Feldes springenden Ionen über die in entgegengesetzter Richtung springenden sehr klein ist.

Die Unhaltbarkeit der neuen Vorstellungen SMEKALS sieht man sofort, wenn man die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion berechnet.

1) A. SMEKAL, Z. angew. Ch. **42**, 492. 1929. 2) W. BRAUNBEK, Z. Physik **44**, 684. 1927.

Das ist vermittels der Angaben SMEKALS ohne jede weitere spezielle Vorstellung möglich. H. BRAUNE<sup>1)</sup> hat für ein Modell, das ganz dem SMEKALSchen entspricht, nur dass das Wort „Quantensprünge“ fehlt, die Selbstdiffusion berechnet. Man erhält

$$D = \frac{d^2}{6\tau},$$

wo  $d$  den Gitterabstand bedeutet,  $\tau$  die Zeit, während der ein Ion einmal springt. Es ist nach SMEKAL zu setzen:  $d \sim 10^{-8}$  cm,  $\tau \sim 10^{-13}$  sec; das gibt, da nach SMEKAL in „Lockeronenleitern“ nur der Bruchteil  $10^{-6} e^{-\frac{E}{kT}}$  aller Ionen beweglich ist,

$$D = \frac{10^{-16}}{6 \cdot 10^{-13}} \cdot 10^{-6} e^{-\frac{E}{kT}} \text{ cm}^2/\text{sec}^{-1}$$

$$D \sim 10^{-5} e^{-\frac{E}{kT}} \text{ cm}^2/\text{Tag}^{-1},$$

während sich experimentell direkt, sowie aus der Leitfähigkeit für „Lockeronenleiter“ (speziell für  $\alpha$ -AgJ) ergibt:

$$D \sim 10 \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \text{ cm}^2/\text{Tag}^{-1}.$$

Der Ansatz von SMEKAL liefert also nicht nur die Selbstdiffusion um sechs Zehnerpotenzen zu klein, sondern führt auch nicht auf die EINSTEINSche Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Diffusion, welche andere Theorien, wie z. B. die BRAUNBEKSche, automatisch ergeben.

Eine Ionenbeweglichkeit von  $10^3 \text{ cm/sec}^{-1}$  bietet also nach wie vor unüberwindliche Schwierigkeiten.

Zu Punkt 7. SMEKAL schreibt: „Herr JOST verneint die gleichzeitige Existenz eines makroskopisch-linearen Spannungsabfalls im polarisierten festen Ionenleiter und einer Raumladung von ortsfesten Ionen eines bestimmten Vorzeichens, obgleich beide experimentell festgestellt sind“ (Sperrungen von mir).

Tatsächlich lautet die von mir bestrittene und wörtlich zitierte Aussage SMEKALS<sup>2)</sup>: „die Dichte der Raumladung ist annähernd überall die gleiche (von mir gesperrt) und daher bleibt der Spannungsabfall ein linearer wie beobachtet.“ Und das widerspricht der POISSONSchen Gleichung, die im Falle gleichmässig verteilter Raumladung lautet:

$$\Delta \varphi = \text{const},$$

<sup>1)</sup> H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. 110, 147. 1924.  
<sup>2)</sup> A. SMEKAL, Z. Physik 56, 579. 1929.

was einen linearen Potentialabfall nur liefern kann, wenn  $\text{const} = 0$ , d. h. also, wenn keine Raumladung vorhanden ist.

Ein linearer Potentialabfall hat vielmehr bekanntlich seine Ursache in einer Polarisation des Dielektrikums.

Nur nebenbei sei darauf hingewiesen, dass es sachlich unzutreffend ist, dass die Raumladung experimentell nachgewiesen sei; experimentell ist lediglich der Potentialverlauf bestimmt worden.

Eine Raumladung, die durch einen Ionenstrom entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert wird, ist aber keine Raumladung, vermag auch das beobachtete Gegenfeld nicht zu erklären.

Die aus dem Vorliegen einer Raumladung gezogenen Schlüsse sind aber hinfällig, wenn das Gegenfeld durch eine Polarisation des Dielektrikums bedingt ist [also die Schlüsse auf eine Ablösung der Ionen durch das Feld<sup>1)</sup>].

Zu Punkt 8. SMEKAL kann den Widerspruch seiner Theorie der Gitterionenleitung mit der Thermodynamik nur dadurch beseitigen, dass er die Anwendbarkeit der Thermodynamik bestreitet. Selbstverständlich sind für die Anwendung der Thermodynamik auf Gleichgewichtszustände in festen Körpern die nach SMEKAL notwendigen Voraussetzungen überflüssig, dass nämlich quasimakroskopische Lockerstellen vorhanden seien. Und dass es sich um thermodynamische Gleichgewichtszustände handelt, sieht man daraus, dass die Leitfähigkeit im Gebiet der Gitterionenleitung weitgehend von äusseren Einflüssen unabhängig, lediglich eine Funktion der Temperatur ist.

Schwankungerscheinungen spielen zwar bei einzelnen mikroskopischen Bereichen eine Rolle, nicht aber bei einer grossen Zahl mikroskopischer Bereiche. Deren mittleres, bisher einzig der Beobachtung zugängliches Verhalten ist durch die Thermodynamik bestimmt.

Die SMEKALSche Theorie der Gitterionenleitung ist aber nicht nur aus theoretisch-thermodynamischen Gesichtspunkten abzulehnen, sondern sie ist neuerdings auch direkt experimentell widerlegt worden durch Versuche von v. HEVESY und W. SEITH<sup>2)</sup>, deren Deutung ich vor kurzem gab<sup>3)</sup>.

Zu Punkt 9. Einen Weg abgelöster Gitterionen an Lockerstellen von 1 cm Länge wird man für völlig ausgeschlossen halten müssen;

<sup>1)</sup> A. SMEKAL, Z. Physik **56**, 579. 1929. <sup>2)</sup> G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Physik **56**, 790. 1929. <sup>3)</sup> W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 210. 1929.

zudem ist die Einführung eines „Umwegfaktors“ nicht möglich, da ja für die Leitfähigkeit nur die Bewegung in Richtung des Feldes in Frage kommt, was auch aus meinen von SMEKAL beanstandeten Überlegungen zu ersehen war.

Meine Überlegungen als unsicher hinzustellen, da sie auf BRAUN-BEKS Rechnungen basieren, scheint mir nicht angängig, da diese Rechnungen nur eine obere Grenze der Gitterionenbeweglichkeit liefern sollen<sup>1)</sup>, was zur Folge hätte, dass meine Rechnungen a fortiori richtig wären.

Zu Punkt 10. Dass es sich hier tatsächlich um Gleichgewichtsprobleme handelte, deren Beziehungen zu Absolutwerten von Beweglichkeiten nicht ersichtlich sind, sieht man an den von SMEKAL zitierten Beispielen  $AgCl-NaCl$  und  $AgBr-NaBr$ , über die lediglich Zustandsdiagramme, also auf Gleichgewichte bezügliche Angaben vorliegen.

Die Zufälligkeit der von SMEKAL erwähnten Beziehungen sieht man, wenn man z. B. das Salzpaar  $KCl-RbCl$  mit dem von SMEKAL angeführten Paar  $KCl-NaCl$  vergleicht; die Beweglichkeitsverhältnisse sind in beiden Fällen sicherlich die gleichen;  $KCl-RbCl$  sind bis zu Zimmertemperatur herab unbegrenzt mischbar,  $NaCl-KCl$  nicht.

Zu Punkt 11. Ein Materietransport auf dem von mir diskutierten Wege ist durchaus möglich. Man erreicht damit einfach eine Reihe von Einzelketten, bei denen die sonst mit einer Kettenvorstellung verbundenen Schwierigkeiten umgangen sind. Dabei würde sich natürlich auch eine Verschiebung der Fehlstellen im Kristall ergeben können. Als Fehlstellen genügt es, Stellen anzunehmen, wo etwa ein Ion aus dem Gitterverband entfernt ist. Dieser Vorgang hätte aber mit dem Wandern von „Lockeronen“ an Grenzflächen nichts mehr zu tun.

Im übrigen möchte ich feststellen, dass ich dieses Bild nur eingeführt hatte, um zu zeigen, dass man die empirischen Leitfähigkeitsformeln auch noch anders deuten kann, als dies SMEKAL tut, dass dessen Überlegungen also keineswegs zwingend sind.

Zu Punkt 13. Über die abnormalen Festigkeitseigenschaften des  $\alpha$ - $AgJ$  habe ich lediglich ausgesagt: „es ist ausserordentlich plastisch“<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. SMEKAL, Z. Physik 45, 869. 1927; insbesondere Z. techn. Physik 8, 568. 1927.    <sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 6, 95. 1929.

Dagegen wendet SMEKAL ein: „Im Gegensatz zur Behauptung abnormer Festigkeitseigenschaften des  $\alpha$ -AgJ durch Herrn Jost, haben TUBANDT und E. LORENZ trotz besonderer Überprüfung keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den anderen Silbersalzen finden können, worauf besonders hingewiesen wurde.“

Unmittelbar vorher sagte SMEKAL<sup>1)</sup>: „Hiermit hängt auch die grosse Plastizität (von mir gesperrt) des  $\alpha$ -AgJ zusammen, die von mehreren Autoren besonders hervorgehoben wird.“

Zudem ist mir der Hinweis auf TUBANDT und LORENZ nicht verständlich. Diese schreiben: „... Chlorsilber, Bromsilber ... Diese Salze sind in reinem Zustand noch erheblich weniger plastisch als das reguläre Jodsilber“<sup>2)</sup>. Jodsilber ist also nach TUBANDT und LORENZ wesentlich plastischer als AgCl und AgBr.

[Zum Verständnis sei bemerkt, dass es sich in der fraglichen Arbeit von TUBANDT darum gehandelt hatte nachzuweisen, dass das  $\alpha$ -AgJ überhaupt ein fester Körper (nicht etwa eine kristalline Flüssigkeit) ist; es wurde festgestellt, dass es weniger plastisch ist als metallisches Natrium und gelber Phosphor; dass es wesentlich plastischer ist als andere Salze wurde nicht bestritten.]

In der genannten Arbeit findet sich auch noch folgender Satz<sup>3)</sup>: „... während die Kationen völlig freie Beweglichkeit erlangen, und so die Substanz zu einem ausgezeichneten Elektrizitätsleiter wird. (Das folgende von mir gesperrt.) Schon äusserlich kommt dies in der Plastizität der regulären Jodsilberkristalle zum Ausdruck“, der mit meiner, fast ebenso von SMEKAL unmittelbar vorher gebrachten, aber dann angegriffenen Äusserung inhaltlich identisch ist.

Zu Punkt 14. SMEKAL behauptet, es wäre historisch unrichtig, dass er an einen Platzwechsel ausschliesslich an Lockerstellen gedacht hätte.

Dass er diese Vorstellung nur versuchsweise eingeführt hatte<sup>4)</sup>, ändert nichts daran, dass er sie eingeführt hatte, und dass auch eine selbst versuchsweise Einführung schon damals zu Widersprüchen führte. Und dass sie dem damals berücksichtigten Versuchsmaterial auch heute noch gerecht würde, besagt nur, dass entscheidende, da-

<sup>1)</sup> A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) 5, 67. 1929. <sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. 87, 531. 1914. <sup>3)</sup> TUBANDT und E. LORENZ, Z. physikal. Ch. 87, 538. 1914. <sup>4)</sup> A. SMEKAL, Physikal. Z. 26, 707. 1925.

mals schon vorliegende Versuche unberücksichtigt geblieben waren (die Versuche von BRAUNE).

Übrigens sagt SMEKAL an anderer Stelle: „Diesem äusseren Molekülaustausch gegenüber sind nach neueren Anschauungen Platzwechselvorgänge im Innern idealregelmässiger Kristallbereiche unmöglich“ [von mir gesperrt<sup>1)</sup>].

Zu Punkt 15. SMEKAL zitiert als eine Äusserung von mir: „Nachdem er später aber sagt, dass ‚neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet‘, der, natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden kann.“

Tatsächlich lautete der Satz in meiner Arbeit: „Dass neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet, kann natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden.“ Ich hatte aber andere Argumente angeführt, auf Grund deren ein Lockerstellenmechanismus bestritten werden muss.

Der Sinn meiner ursprünglichen Aussage ist daher wesentlich anders als der des Zitats.

Zu Punkt 16. Dass zur Erklärung der vorliegenden Diffusionsversuche die Voraussetzung nicht erforderlich sei, der Konzentrationsausgleich in die Gitterblöcke müsse schnell erfolgen gegenüber dem Konzentrationsausgleich über makroskopische Strecken, ist unrichtig. Bei gleich schnellem Konzentrationsausgleich würde zwar die Zeit für die Homogenisierung noch grössenordnungsmässig richtig herauskommen können, die makroskopische Konzentrationsverteilung wäre aber nicht mehr die beobachtete, dem FICKSchen Diffusionsgesetz entsprechende.

Zudem hat SMEKAL meine quantitativen Rechnungen unberücksichtigt gelassen. Ich war<sup>2)</sup> auf Grund der SMEKALSchen Theorie zu den beiden miteinander unverträglichen Ungleichungen für den Anteil der Gitterionen an der Leitfähigkeit bei  $\alpha\text{-AgJ}$  gekommen:

$$k_g(417^\circ) < 10^{-8} \quad / \quad (1)$$

$$k_g(417^\circ) \geq 10^{-6}. \quad (2)$$

Bei Aufgabe der Voraussetzung schnellen Konzentrationsausgleichs in die Gitterblöcke stände in der zweiten Gleichung das Gleichheitszeichen an Stelle des Ungleichheitszeichens, was immer noch mit (1) im Widerspruch steht.

<sup>1)</sup> A. SMEKAL, Handbuch der Physik, Bd. 9, Kap. 3, S. 237. <sup>2)</sup> Loc. cit., Anm. S. 96 bis 97.

Das Resultat meiner Überlegungen bleibt also auf jeden Fall ungeändert.

Zu Punkt 20. Wäre, wie das SMEKAL behauptet, die Ablösearbeit von „Kantenionen“ 10- bis 15mal kleiner als die von Flächenionen, so wären  $\alpha$ -AgJ enthaltende Kanten beim  $\alpha$ -AgJ überhaupt nicht stabil; die Kantenionen müssten nach Stellen festerer Bindung abwandern, wozu infolge der extrem hohen, nach SMEKAL vorhandenen Beweglichkeiten ohne weiteres die Möglichkeit gegeben ist. Es ist aber auch nicht etwa angängig anzunehmen, es seien nur soviel „Kantenionen“ vorhanden, als einem Gleichgewicht entspricht; das würde unter anderem zu den schon mehrfach besprochenen Schwierigkeiten führen (siehe Anmerkung zu Punkt 22).

Zu Punkt 22. Selbst nach SMEKAL ist auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials die Leitfähigkeit des  $\alpha$ -AgJ nicht von Vorgeschichte, Korngrösse und dergleichen abhängig; also ist sie lediglich eine Funktion der Temperatur. D.h. aber doch — wenn man überhaupt „Lockerstellen“ als bestimmd für die Grösse der Leitfähigkeit ansieht —, dass dann deren Zahl lediglich als durch die Temperatur bedingt angenommen werden muss (dafür dass sich immer dieselbe Zahl von Lockerstellen ausbilden kann, wird von SMEKAL das grosse Rekristallisationsvermögen als Grund angeführt); da ferner nach SMEKAL die Absolutzahl der „Lockerstellen“ pro Volumeinheit sehr klein ist, so folgt zwingend eine grosse Auflockerungswärme und damit eine starke Temperaturabhängigkeit, im Widerspruch mit dem Experiment<sup>1)</sup>.

Zu Punkt 23. SMEKAL greift mich mit folgenden Worten an: „Entgegen der Behauptung des Herrn Jost ist die Metallfadenbildung in verschiedenen festen Ionenleitern von mir als ein Argument gegen Lockerionenleitung nicht angeführt worden“ (von mir gesperrt).

Ich bemerke zunächst, dass der angegriffene Satz in meiner Arbeit lautet: „Den Hinweis darauf, dass bei  $\alpha$ -AgJ ebenso wie bei anderen Lockerionenleitern bei der Elektrolyse keine Metallfäden hindurchwachsen, wird man als Argument für Lockerionenleitung nicht anerkennen können, nachdem SMEKAL früher gerade die Tatsache, dass bei der Elektrolyse fester Salze Metallfadenbildung auftritt, als wesentliches Argument für die Aufstellung der Lockerstellenhypothese benutzt hat.“

<sup>1)</sup> Siehe W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) 6, 101. 1929.

Ich stelle dazu weiter fest, dass ich die in meiner Arbeit enthaltene, soeben wörtlich zitierte Aussage vollkommen aufrecht erhalten kann, da sie sich auf folgende Aussagen von SMEKAL stützt.

1. „Eine tatsächliche, noch unverstandene Gemeinsamkeit des  $\alpha$ -AgJ (und ebenso des CuJ) mit den ‚schlechten‘ Lockerionenleitern besteht in der Eigentümlichkeit, dass hier bei Dauerelektrolyse nirgends eine merkliche Metallfadenbildung gefunden wird, wogegen diese regelmässig bei Gitterionenleitern auftritt“<sup>1)</sup>.

2. „Die Annahme, dass . . . Platzwechselprozesse . . . auf innere Oberflächen beschränkt sind, erscheint in der Tat durch mancherlei experimentelle Tatsachen direkt bestätigt zu werden. Als grösstes Phänomen kommt hier die bekannte Faden- und Brückenbildung in Betracht, welche die wohldefinierten Stromleitungsbahnen bei grösseren Stromstärken sogar makroskopisch sichtbar machen . . .“<sup>2)</sup>.

Im vorangehenden habe ich die wesentlichsten Punkte der „Bemerkungen“ von SMEKAL besprochen und gezeigt, dass die dort vertretenen Ansichten sich nicht aufrecht erhalten lassen. Ich habe mich der Kürze halber auf eine Diskussion der wesentlichsten Punkte beschränkt, möchte aber bemerken, dass auch die nicht ausdrücklich erwähnten Punkte an meinen Überlegungen nichts ändern, und dass auch gegen sie entscheidende Widersprüche geltend gemacht werden müssen. Ich muss es dem Leser überlassen, sich durch eigenes Studium, insbesondere der zitierten Literatur, ein Urteil darüber zu bilden.

<sup>1)</sup> A. SMEKAL. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 66, Anm. 1. 1929.      <sup>2)</sup> A. SMEKAL, Physikal. Z. **26**, 708. 1925.

**Bemerkung der Redaktion zur Diskussion Smekal-Jost.**

(Eingegangen am 11. 3. 30.)

Herr SMEKAL hat nach einer langen Besprechung, die wir mit den beteiligten Herren hatten, die Berechtigung eines Teils der vorstehenden Ausführungen des Herrn JOST anerkannt. Auch wo keine Einigung erzielt wurde, soll nach einem von beiden Parteien genehmigten Übereinkommen keine weitere Auseinandersetzung erfolgen, bevor nicht wesentliches neues experimentelles Material beigebracht worden ist.

**Vorläufige Mitteilung.**  
**Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen.**

Von

Henry Eyring<sup>1)</sup>.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 3. 30.)

Eine Regel für die Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Gasreaktionen wird auf bekannte Fälle angewendet und die berechneten Ergebnisse mit den Experimenten verglichen.

Im folgenden wird eine Regel angegeben, welche es gestattet, Aktivierungswärmen aus der Dissoziationswärme der Bindungen, die gebildet oder gesprengt werden, und aus der Wärmetonung der Reaktion zu berechnen. Die theoretische Unterlage für diese Regel, die vorerst nur an homogenen bimolekularen Reaktionen geprüft wird, wird später gegeben werden. Prinzipiell ist aber diese Betrachtung auch auf andere Reaktionen anwendbar.

Wir betrachten eine Reaktion  $A + B \rightarrow C - D - W$ , bei der  $W$  immer ein positives Vorzeichen hat und die Wärmetonung der Reaktion bedeutet. Irgendwelche Bindungen sollen gesprengt werden, deren Dissoziationswärme als  $y_1 > y_2 > y_3 > \dots$  gesetzt werden soll, und Bindungen sollen sich bilden, deren Dissoziationswärme wir als  $x_1 > x_2 > x_3 > \dots$  setzen. Dann ist die Aktivierungsenergie  $E = \frac{Z}{2}$ , wo  $Z$  von den beiden Werten  $y_1$  und  $x_1 - W$  den grösseren bedeutet.

Reaktionen	Massgebende Bindung	Wärmetönung in kcal	$E = \frac{Z}{2}$ in kcal	$E$ in kcal gef.
$J_2 + H_2 \rightarrow 2 HJ$	$y_1 = H - H = 100$ kcal	2.8	50	40
$2 O_3 \rightarrow 3 O_2$	$x_1 = O - O = 130$ "	68.8	30.6	29.6
$2 Cl_2 O \rightarrow 2 Cl_2 + O_2$	$y_1 = Cl - O = 52$ "	36.6	26	22
$2 CH_3 CHO \rightarrow 2 CH_4 + 2 CO$	$y_1 = C - H = 87$ "	2.4	43.5	45
$2 N_2 O \rightarrow 2 N_2 + O_2$	$y_1 = N - O = 110$ "	34	55	55.5
$2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2$	$y_1 = O - O = 76$ "	13	38	32

<sup>1)</sup> HENRY EYRING, National Research Fellow.

Für Stickoxydul wurde die Formel  $N\cdot N\cdot O$  genommen. In diesem Falle wurde schätzungsweise 110 für die  $N-O$ -Bindung genommen, was von der Wirklichkeit nicht sehr weit entfernt sein kann.

Die Formel  $\begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ O \end{array}$  wurde für Stickstoffdioxyd genommen, wobei

alle Bindungen gleichgesetzt werden. Wenn ein Sauerstoff stärker als der andere gebunden ist, würde die Übereinstimmung noch besser sein. Weiteres experimentelles Material zur Prüfung der hier beschriebenen Regel ist wegen der nicht bestimmten Werte von  $E$  (der Aktivierungsenergie) schwer zu erhalten.

Herrn Prof. POLANYI möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle Besprechungen herzlichst danken.

---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die **Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

# Über die Impulsorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen.

Von

**K. Bennewitz und W. Neumann.**

(Aus der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 30.)

Ordnet man ein wechselseitig inaktiviertes Platinblech nach Art eines Radiometers an einem Quarzfaden an, so sollte man erwarten, dass ein zugegebenes Reaktionsgemisch ( $C_2H_4 + H_2$ ) bei der Katalyse infolge nicht verschwindender Resultante der Impulsmomente ein Drehmoment auf ersteres ausübt. Der Versuch ergab, dass dies Moment, wenn überhaupt vorhanden, sicher weniger als ein Tausendstel des theoretischen Wertes beträgt. Nach Diskussion aller Möglichkeiten scheint damit der Nachweis erbracht zu sein, dass nur ein verschwindend kleiner Teil der Reaktion am Katalysator selbst, der überwiegende Teil aber als Kettenreaktion im Gasraum verläuft.

## Einleitung.

Bringt man in ein reaktionsfähiges Gasgemisch einen geeigneten Katalysator in Form eines Bleches, dessen eine Seite mit einer Decksschicht überzogen ist, so steht zu erwarten, dass als Folge der unsymmetrischen Vorgänge eine endliche Druckdifferenz auf diesem auftritt. Beim Auftreffen der Molekülen auf das Blech, bzw. die Decksschicht erteilen diese beiden Flächen die gleiche Bewegungsgröße; beim Rückgang hingegen tritt im allgemeinen eine Differenz der Bewegungsgrößen dadurch auf, dass auf der katalytisch wirkenden Fläche eine Änderung der Molekulargewichte, und infolgedessen der Geschwindigkeiten, unter gewissen Umständen stattfindet. Diese Differenz der Bewegungsgrößen ist zwar klein, lässt sich aber trotzdem messen, wenn man als Katalysator ein im Schwerpunkt vertikal aufgehängtes Blech benutzt, dessen Halbflächen wechselseitig nach Art eines Radiometers abgedeckt sind.

In ähnlicher Art wurden 1897 von M. CANTOR<sup>1)</sup> Versuche ange stellt, die sich allerdings auf eine rein chemische Reaktion mit dem

<sup>1)</sup> M. CANTOR, Ann. Physik 62, 482. 1897.

Blech, und somit auf das Verschwinden von Molekülen aus dem Gasraum, beziehen und der Ergründung jetzt überholter Probleme galten, aber zeigen, dass derartige Messungen grundsätzlich möglich sind.

CANTOR liess an einem *Cu*-Blech, welches wie oben beschrieben konstruiert war, Chlor zu Kupfer-(2)-chlorid reagieren. Die durch das festgehaltene Chlor auftretende Druckdifferenz errechnet sich nach der später abzuleitenden Gleichung:

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\pi}{2} R T} \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{dv}{dt} \cdot \sqrt{M_{Cl_2}}.$$

$R$  = Gaskonstante in Erg/Mol,

$T$  = absolute Temperatur,

$q$  = reaktionsfähige Fläche in Quadratzentimetern,

$\frac{dv}{dt}$  = zeitlicher Umsatz in Mol/sec,

$M_{Cl_2}$  = Molekulargewicht des Chlors,

$\Delta p$  = Druckdifferenz in Dyn/cm<sup>2</sup>.

Für die bei CANTOR gegebenen Größen errechnet sich ein  $\Delta p = 3 \cdot 84 \cdot 10^{-3}$  Dyn/cm<sup>2</sup>, während seine gefundenen Werte  $\Delta p = 2 \cdot 08 \cdot 10^{-3}$  Dyn/cm<sup>2</sup> und  $\Delta p = 1 \cdot 88 \cdot 10^{-3}$  Dyn/cm<sup>2</sup> betragen.

Während es sich bei CANTOR um einen Effekt erster Ordnung, d. h. das Verschwinden von Masse handelt, haben wir bei katalytischen Vorgängen nur Effekte zweiter Ordnung, d. h. Verschiebungen innerhalb der Geschwindigkeit und Massen, eventuell der Molzahlen zu erwarten. Trotzdem sollten diese bei geeigneten Reaktionen gar nicht übermäßig klein sein; und zwar in dem von uns untersuchten Fall der Äthanbildung aus Äthylen und Wasserstoff etwa ein Siebentel der Kupferchlorierung. Da es ausserdem gelang, die Empfindlichkeit auf das etwa 30fache zu steigern, so stehen von dieser Seite keine experimentellen Bedenken entgegen.

Auch K. F. BONHOEFFER<sup>1)</sup> führte ähnliche Versuche aus, auf die wir unten zurückkommen werden; jedenfalls sind sie nicht geeignet, die hier aufgeworfene Frage zu beantworten.

Versuche dieser Art schienen uns die Möglichkeit zu geben, die eigentlichen Vorgänge der Katalyse näher zu erforschen. Gedacht war dabei in erster Linie an Dinge, die mit „aktiven Stellen“ zusammenhängen. Die Untersuchungen entsprachen jedoch nicht dieser Er-

---

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. 113, 209. 1924.

wartung, sondern ergaben ein anderes, nicht minder interessantes Resultat.

Zunächst soll die Beschreibung der Apparatur folgen, die wir zu unseren Versuchen benutzten.

### Beschreibung der Apparatur.

Das Reaktionsgefäß (1) (Fig. 1) aus Jenaer Geräteglas hatte die Form eines Zylinders von 20 cm Höhe und 4·5 cm lichter Weite. Nach unten konisch verjüngt, endete es im Gaszuleitungsrohr (2) mit einem Hahne (13). Vorversuche hatten gezeigt, dass die durch das Einströmen hervorgerufenen Turbulenzen oft lange Zeit andauerten. Durch eine Schott'sche Glasfritte (3) (Porenweite 10 bis 15  $\mu$ ), welche am Übergang des Zylinders in den Konus eingeschmolzen war, konnte dieser Übelstand wesentlich herabgesetzt werden.

Wenig oberhalb dieser Fritte war auf einem Tubus von wenigen Millimeter Höhe und 2·5 cm Durchmesser nach dem Verfahren von Schott u. Gen., Jena<sup>1)</sup>, eine planparallele Glasplatte (4) aufgeschweisst. Durch diese hindurch erfolgte die Ablesung.

Nach oben war der Zylinder durch einen Präzisionsschliff (5) abgeschlossen, der mit Fett gedichtet werden musste, da wegen der Druckmessungen völliges Dichthalten nötig war.

Aus Gründen hinreichender Reaktionsschwindigkeiten musste das Reaktionsgefäß auf höhere Temperaturen (bis zu 200° C) erhitzt werden können. Vorversuche hatten gezeigt, dass geringste Mengen Fettdampf die Wirksamkeit des Katalysators stark beeinflussen; deshalb musste ein Fett mit möglichst geringem Dampfdruck benutzt und der Schliff nach Möglichkeit auf Zimmertemperatur gehalten werden<sup>2)</sup>. Schwierig war, das

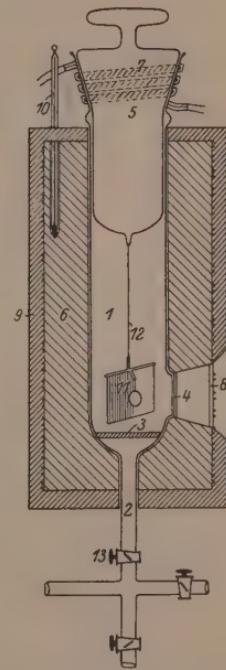


Fig. 1. Reaktionsgefäß.

<sup>1)</sup> Auch an dieser Stelle sei Herrn Dr. PRAUSSNITZ von der Firma Schott u. Gen., Jena, für seinverständnisvolles Entgegenkommen bei der Herstellung des Reaktionsgefäßes herzlichst gedankt. <sup>2)</sup> Das Fett wurde nach den Angaben in OSTWALD-LUTHER (Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl., S. 223) aus geschmolzenem Kautschuk, Paraffin, Vaseline mit geringem Zusatz von Kolophonium, um

Problem zu lösen, den Schliff aus dem zur Heizung dienenden Aluminiumblock (6) herausragen zu lassen, ohne dass Konvektionsströme im Reaktionsgefäß auftraten, die Messungen unmöglich gemacht hätten; auch bestand die Gefahr, dass der Schliff springen könnte.

Alle diese Schwierigkeiten wurden durch folgenden Kunstgriff überwunden: Der Heizblock reichte bis auf etwa 2 cm an den eigentlichen Schliff heran. Das Schliffstück hatte unter dem eingeschliffenen Teile eine zylindrische Verlängerung von etwa 6 cm, die den oberen Teil des Reaktionsgefäßes fast vollständig ausfüllte und evakuiert war. Dadurch wurde erreicht, dass einmal ein Wärmeschutz nach Art eines DEWAR-Gefäßes die Abkühlung des Gases nach oben verhinderte, und dass weiter die Konvektion im Temperaturgefälle in den schmalen Spalt verlegt wurde, wo sie völlig unschädlich war. Der Schliffmantel war umgeben mit Zinnfolie, auf die ein flachgewalztes Bleirohr (7) als Kühler gewickelt war.

Das Verfahren hat sich gut bewährt und dürfte in zahlreichen anderen Fällen vorteilhaft Verwendung finden.

Da das Beobachtungsfenster und der Schliff, der an seiner oberen Öffnung eine grössere lichte Weite hatte als das Reaktionsgefäß, es nicht zuließen, den zylindrisch ausgedrehten Heizblock über das Reaktionsgefäß zu stülpen, wurde dieser längs seiner Achse durchgeschnitten und durch Metalldornen wärmeleitend wieder verbunden. Die eine Hälfte des Heizblockes war mit einer konischen Öffnung für das Beobachtungsfenster versehen.

So wie am herausragenden Schliff musste auch am Beobachtungsfenster ein Temperaturgefälle vermieden werden. Es wurde deshalb eine planparallele Glasplatte (8) auf das äussere Ende der konischen Öffnung im Aluminiumblock gekittet und die Heizwicklung bifilar (vgl. unten) gleichmässig im Abstand von etwa 1·5 cm um den Block, ohne Rücksicht auf das Fenster, gelegt. Es zeigte sich, dass die Drähte auf dem Beobachtungsfenster die Ablesung nicht störten.

Aus ähnlichen Gründen wurden etwa 5 cm des Gaszuleitungsröhres vom Heizblock mit umschlossen.

Gegen Wärmeausstrahlung war der Heizblock durch Asbestpappe (9), Wasserglas und Speckstein isoliert. Die Anordnung gestattete, ohne Schwierigkeiten mit 0·8 Amp. bei 220 Volt Klemmenspannung 200° C zu erreichen und auf Tage zu erhalten.

die Konsistenz zu erhöhen, hergestellt. Es wurde dann so lange im Hochvakuum erhitzt, bis keine wesentlichen Gasmengen mehr zu entfernen waren.

Die Temperatur wurde mit einem in den Heizblock versenkten Thermometer (10) verfolgt.

Das katalytische System (11) wurde an einem Quarzfaden (12) von 10 bis 15  $\mu$  Stärke aufgehängt. Die Befestigung geschah mit Silberchlorid als Schmelzkitt. Die Vorteile des Silberchlorids sind sein geringerer Dampfdruck und seine unmerkliche elastische Nachwirkung.

Für die Konstruktion des katalytisch wirksamen „Drehbleches“ musste folgendes beachtet werden:

1. Das Gewicht des Systems musste wegen des Quarzfadens möglichst klein gehalten werden. Es wurden Glas, Glimmer, Meerschaum und Platinfolie erprobt. Das Meerschaumsystem zeigte infolge seiner grossen Porosität so lange andauernde Sorptionserscheinungen, dass wir es trotz anderer Vorteile nicht verwenden konnten. Auch die Anwendung von Glas mit aufgeklebter Pt-Schicht führte nicht zum Erfolg.

2. Um ein grosses Hebelmoment zu erzielen, musste der zur Verfügung stehende Raum weitgehend ausgenutzt werden. Vermehrung der Flügelzahl führte zu technischen Schwierigkeiten.

3. Im Falle der Verwendung von Pt-Folie mussten geeignete Stoffe zur Belegung der beiderseits abzudeckenden Flächenhälften gefunden werden. Dabei wurde festgestellt, dass beim Auftragen aller angewandten Deckschichten durch Kriechen der Substanzen auch die Flächenteile, die aktiv bleiben sollten, mehr oder weniger vergiftet wurden. Der Versuch, mit Wasserglas einen Überzug zu erreichen, führte nicht zum Ziel, da beim Trocknen mechanische Deformierung des Systems eintrat.

Von den verschiedenen Konstruktionen erwiesen sich schliesslich als den Anforderungen genügend die folgenden:

a) Versuche an „glattem“ Pt (Fig. 2): Eine Glimmerscheibe (*S*) von 0·01 cm Dicke und 3×3 cm Seitenlänge wurde an einem Glasstäbchen (*G*) mit zwei Pt-Drähten befestigt. Diese waren durch den Glimmer geführt und mechanisch festgezogen. An einem in der Mitte nach vorn am Glasstäbchen angesetzten *T*-Stück war ein Pt-Drahtsystem angeschmolzen, welches nach Art eines à jour gefassten Steines einen Spiegel (*R*) von 0·1 cm Dicke und 0·5 cm Radius trug. Die Pt-Fassung war ausserdem mit Wasserglas am Spiegel festgelegt. Über dem Schwerpunkt des Systems wurde an einem Glasstutzen ein Pt-Draht an-

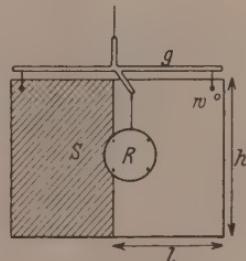


Fig. 2. Drehsystem.

geschmolzen, der zum Befestigen des Quarzfadens diente. Das ganze System wog 0·5 bis 1 g.

Die Pt-Belegung der Glimmerscheibe wurde durch Anwendung von „Glanzplatin“ von C. W. Heraeus oder durch kathodische Zerstäubung<sup>1)</sup> erreicht.

Ein winziges Weicheisenstückchen (*W*), welches an der einen oberen Ecke des Drehbleches mit einem Tropfen Wasserglas angeklebt war, diente dazu, mittels eines aussen an das Reaktionsgefäß gelegten Elektromagneten beliebige Schwingungen zu erzeugen oder zu dämpfen. Um magnetische Störungen durch den Heizstrom zu vermeiden, hatten wir, wie oben erwähnt, die Heizung bifilar angelegt.

b) Versuche am „rauen“ Pt: Beim Versuch, die oben beschriebenen Systeme elektrolytisch zu platinieren, zeigte sich, dass im Moment des Stromschlusses die Pt-Haut vom Glimmer abblätterte. Wir führen diesen Befund, der im Gegensatz zu dem solcher Belägungen auf Glas steht, auf die anisotrope Natur des Glimmers zurück.

Um „raue“ Pt-Flächen zu erhalten, verfuhren wir deshalb so: Eine Pt-Folie von 0·0025 cm Dicke und 2·5×3 cm Seitenlänge wurde mit dem oben beschriebenen Glasträgersystem direkt verschmolzen. Dann wurden die beiden Flächen je zur Hälfte übers Kreuz mit Bakelit überdeckt und bei 120° C gehärtet. Nun erfolgte die Platinierung bei geringer Stromdichte. Das sauber ausgewaschene System wurde im Reaktionsgefäß selbst unter Vakuum getrocknet.

Die Ablesung der Drehung des Systems erfolgte wie bei einem Spiegelgalvanometer mit Skala und Fernrohr.

Um Erschütterungen des Reaktionsgefäßes zu vermeiden, wurde es auf einer in die Grundmauer eingelassenen Schieferplatte montiert und durch Glasfeder mit dem übrigen verbunden.

Unser Gasgemisch reagierte unter Volumkontraktion; deshalb konnte der Fortschritt der Reaktion manometrisch verfolgt werden. Die Genauigkeit der Ablesung betrug ± 0·05 mm Hg, die wir durch eine einfache Vorrichtung erzielten. Diese am Manometer verschiebbare Vorrichtung glich einem Kathetometer ohne Optik; es wurde durch eine sehr enge Lochblende über einen ausgespannten, sehr dünnen Faden visiert.

---

<sup>1)</sup> Die Zerstäubung geschah bei der Firma C. Zeiss, Jena, durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Dr. KESSLER. Auch an dieser Stelle sei ihm herzlich dafür gedankt.

Als Gasreaktionsgemisch wählten wir aus später zu erörternden Gründen Äthylen und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis. Das Äthylen wurde aus Äthanol und Phosphorsäure als wasserentziehendem Mittel nach MOSER<sup>1)</sup> dargestellt und mit über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknetem Elektrolytwasserstoff gemischt.

Das Vakuum wurde mit einer VOLMER-Pumpe hergestellt und ging bis zur Entladungsfreiheit.

Zur Volumeichung war ein ausgewogener Kolben durch einen Hahn verschliessbar an die Apparatur angesetzt. Die Eichung erfolgte nach dem Druckunterteilungsprinzip.

### Theoretischer Teil.

Es handelt sich nunmehr um die Berechnung des bei einer katalytischen Reaktion zu erwartenden Effekts  $\Delta p$ . Wir gehen hierzu von der Form einer auf der Vorderseite katalysierenden ebenen Scheibe von der Oberfläche  $1 \text{ cm}^2$  aus, die als völlig glatt gedacht ist, um erst weiter unten die Betrachtungen auf „raue“ Flächen auszudehnen.

1. Glatte Flächen: Die katalytisch verlaufende Gasreaktion gehe nach dem Schema:



vor sich, wobei die Ausgangsstoffe nicht in stöchiometrischem Verhältnis vorhanden zu sein brauchen. Trifft ein Teilchen der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $c$  auf die Fläche, ohne sie wieder zu verlassen, so liefert es einen Impulsbeitrag  $mc$ , gleich der Hälfte des Beitrags, den es bei Hin- und Rückgang, d. h. bei Reflexion liefern würde. Im selben Sinne ist der hieraus resultierende Druck eines nicht reflektierten Gases gleich der Hälfte eines reflektierten, also gleich  $\frac{1}{6} nmc^2$ , wobei  $n$  die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter ist.

Dies gilt für jeden einzelnen Reaktionsteilnehmer. Die gesamte Druckgrösse  $\Delta p$  stellt die Differenz der Partialdruckgrössen  $P$  und  $p$  dar, wobei sich die  $P$  auf die inaktive, die  $p$  auf die aktive Fläche beziehen. Also:

$$\Delta p = p - P. \quad (2)$$

$P$  setzt sich zusammen aus drei Komponenten, die sämtlich reflektiert werden:

$$P = \frac{1}{3} n_A m_A \overline{c_A^2} + \frac{1}{3} n_B m_B \overline{c_B^2} + \frac{1}{3} n_D m_D \overline{c_D^2}. \quad (3)$$

1) MOSER, Reindarstellung von Gasen, S. 137. 1920.

Ähnlich zerfällt  $p$  (der aktiven Fläche) in  $p_A$ ,  $p_B$  und  $p_D$ , die wir einzeln berechnen wollen:

a) Vom Stoff  $A$  treffen  $\frac{n_A \bar{c}_A}{4}$  Moleküle pro Sekunde auf; von diesen verschwinden durch Reaktion der Bruchteil  $\alpha$ , also  $\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$  Moleküle. Dieser trägt also zu  $p_A$  die Größe  $\frac{1}{6} \alpha n_A m_A \bar{c}_A^2$  bei; der Rest, also der Bruchteil  $1 - \alpha$ , wird reflektiert und liefert den Beitrag  $\frac{1}{3} (1 - \alpha) n_A m_A \bar{c}_A^2$ . Also wird:

$$p_A = \frac{1}{3} n_A m_A \bar{c}_A^2 - \frac{1}{6} \alpha n_A m_A \bar{c}_A^2. \quad (4)$$

b) Vom Stoff  $B$  treffen  $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$  Moleküle pro Sekunde auf; von diesen verschwinden durch Reaktion  $\frac{b}{a} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$  Moleküle, entsprechend der Gleichung (1). Würden alle  $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$  Moleküle reagieren, so erzeugten sie einen Druck  $\frac{1}{6} n_B m_B \bar{c}_B^2$ ; tatsächlich ist aber an reagierenden nur der Bruchteil  $\frac{b}{a} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{n_B \bar{c}_B} = \beta$  beteiligt. Nun aber gilt aus Gründen der Temperaturgleichheit

$$c_A : \bar{c}_B = \sqrt{c_A^2} : \sqrt{c_B^2} = \sqrt{M_B} : \sqrt{M_A},$$

worin  $M$  die Molekulargewichte sind. Daraus folgt

$$\beta = \frac{b}{a} \cdot \alpha \cdot \frac{n_A}{n_B} \cdot \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}.$$

Von den reagierenden Molekülen der Sorte  $B$  wird also ein Druckbeitrag geliefert:

$$\beta \cdot \frac{1}{6} n_B m_B \bar{c}_B^2 = \frac{1}{6} \alpha \cdot \frac{b}{a} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \cdot n_A m_B \bar{c}_B^2.$$

Die Zahl der nicht reagierenden  $B$ -Moleküle beträgt:

$$\frac{n_B \bar{c}_B}{4} - \frac{b}{a} \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}.$$

Ihr Bruchteil von der Zahl der überhaupt auftreffenden  $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$  beträgt

$$1 - \frac{b}{a} \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{n_B \bar{c}_B} = 1 - \frac{b}{a} \alpha \frac{n_A}{n_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}.$$

Diese erzeugen einen Druck:

$$\left(1 - \alpha \frac{b}{a} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} n_A\right) \frac{1}{3} n_B m_B \bar{c}_B^2.$$

Alles in allem liefern die *B*-Molekülen einen Beitrag:

$$p_B = \frac{1}{3} n_B m_B \bar{c}_B^2 - \frac{1}{6} \alpha \frac{b}{a} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} n_A m_B \bar{c}_B^2. \quad (5)$$

c) Vom Stoff *D* ist bereits die Konzentration  $n_D$  vorhanden; sie bedingt einen Druck  $\frac{1}{3} n_D m_D \bar{c}_D^2$ . Die während der herausgehobenen Zeiteinheit entstehenden *D*-Molekülen erhöhen  $n_D$  um eine fiktive Grösse  $n'_D$ , der eine Stosszahl  $\frac{n'_D \bar{c}_D}{4}$  und ein Druck  $\frac{1}{6} n'_D m_D \bar{c}_D^2$  entspräche. Denn ebenso wie eine gewisse Dichte eine gewisse Stosszahl hervorruft, kann man umgekehrt einer bestimmten Stosszahl eine bestimmte Dichte zuordnen. Die Zahl der wirklich pro Zeiteinheit entstandenen *D*-Molekülen ist nun gleich  $\frac{d}{a} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$ , so dass also nur der Bruchteil  $\frac{d}{a} \cdot \alpha \frac{n_A \bar{c}_A}{n'_D \bar{c}_D}$  zum Rückstossdruck beiträgt. Dieser wird also  $\frac{d}{a} \cdot \alpha \frac{n_A \bar{c}_A}{n'_D \bar{c}_D} \cdot \frac{1}{6} n'_D m_D \bar{c}_D^2$ . Da nun wieder wie oben  $\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_D} = \sqrt{\frac{M_D}{M_A}}$  ist, folgt:

$$\frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} \cdot n_A m_D \bar{c}_D^2;$$

also in Summa:

$$p_D = \frac{1}{3} n_D m_D \bar{c}_D^2 + \frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} n_A m_D \bar{c}_D^2. \quad (6)$$

Setzen wir nun Gleichung (3), (4), (5) und (6) in (2) ein und beachten, dass wegen der Temperaturgleichheit

$$m_A \bar{c}_A^2 = m_B \bar{c}_B^2 = m_D \bar{c}_D^2 = 3kT$$

ist, so folgt:

$$\begin{aligned} \Delta p = p - P &= \left[ \frac{1}{3} n_A - \frac{1}{6} \alpha n_A + \frac{1}{3} n_B - \frac{1}{6} \alpha \frac{b}{a} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \cdot n_A + \frac{1}{3} n_D \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} n_A - \frac{1}{3} n_A - \frac{1}{3} n_B - \frac{1}{3} n_D \right] \cdot 3kT. \end{aligned}$$

Also:

$$\Delta p = \frac{\alpha k T n_A}{2} \left[ \frac{d \sqrt{M_D} - b \sqrt{M_B} - a \sqrt{M_A}}{a \sqrt{M_A}} \right]. \quad (7)$$

Nun ist die Zahl der Stöße von  $A$  gleich  $\frac{n_A \bar{c}_A}{4}$ , die der wirksamen gleich  $\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$ . Andererseits lässt sich letztere experimentell ermitteln aus dem Umsatz des Stoffes  $A$  pro Zeit- und Flächeneinheit. Dieser beträgt  $-\frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt} \cdot N_L$  in Molekülen, wobei  $\nu$  die Zahl der Mole,  $q$  die Fläche in Quadratzentimetern und  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl bedeutet. Also gilt:

$$\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4} = -\frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt} \cdot N_L. \quad (8)$$

Weiter ist allgemein:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}. \quad (9)$$

Setzt man Gleichung (8) und (9) in (7) ein, so folgt endlich:

$$\Delta p = -\sqrt{\frac{\pi}{2} RT} \cdot \left[ \frac{dVM_D - bVM_B - aVM_A}{a} \right] \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt}. \quad (10)$$

Im Falle, dass die Reaktion mit Änderung der Molekelzahl verläuft, d. h., dass  $a+b-d \leq 0$  ist, lässt sich  $\frac{d\nu_A}{dt}$  aus der Änderung des Gesamtdruckes  $p$  bestimmen. Es gelten die Beziehungen: für den Gesamtumsatz:  $d\nu = d\nu_A + d\nu_B + d\nu_D$

und für die Teilumsätze:

$$-\frac{d\nu_A}{a} = -\frac{d\nu_B}{b} = +\frac{d\nu_D}{d},$$

daraus folgt:

$$\frac{d\nu_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \cdot \frac{d\nu}{dt}. \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass das ganze Volumen auf gleicher Temperatur wäre, würde folgen:

$$\frac{d\nu_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \cdot \frac{v}{RT} \cdot \frac{dp}{dt}. \quad (12)$$

Wegen der tatsächlich vorhandenen Temperaturungleichheit der Teirläume ist diese Gleichung noch zu erweitern, was später geschieht. Jedenfalls gibt Gleichung (10) mit (12) eine Beziehung zwischen den beiden messbaren Größen  $\Delta p$  und  $\frac{dp}{dt}$ .

<sup>1)</sup> Diese Gleichung hätte auch auf kürzerem, aber weniger überzeugendem Wege gefunden werden können.

Aus Gleichung (10) geht hervor, dass nur solche Reaktionen ein endliches  $\Delta p$  geben können, für die der Klammerausdruck nicht verschwindet. Ist etwa  $a = b = d = 1$ , wie bei der Reaktion  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ , so kann er wegen der Beziehung:  $M_A + M_B = M_D$  nicht verschwinden, da dann  $VM_A + VM_B > VM_D$  sein muss. Dieses folgt so ( $M_B < M_A$ ):

$$\begin{aligned} \sqrt{M_D} &= \sqrt{M_A + M_B} = \sqrt{M_A} \sqrt{1 + \frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{M_A} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{M_B}{M_A} - \frac{1}{8} \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^2 \dots\right) \\ &= \sqrt{M_A} + \left(\frac{1}{2} \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2} - \frac{1}{8} \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{3/2} \dots\right) \sqrt{M_B} < \sqrt{M_A} + \sqrt{M_B}, \end{aligned}$$

da der Klammerausdruck  $< 1$  ist.

Für diesen Fall wird die Klammer in Gleichung (10) negativ, also (wegen  $\frac{d\nu_A}{dt} < 0$ ) auch  $\Delta p$ ; d. h. der Druck auf die katalysierende Fläche ist kleiner als der auf der Rückseite („Saugeffekt“). Sind dagegen allgemein die  $a$ ,  $b$  und  $d$  beliebig, so lässt sich über die Richtung des Effekts nichts aussagen; er kann verschwinden, wie es (nahezu) bei der Reaktion  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  der Fall ist, oder auch sein Vorzeichen umkehren. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Reaktion ist dies also im Hinblick auf ein grosses  $\Delta p$  zu beachten.

Aus dem gleichen Grunde wird man auch für einen möglichst grossen Umsatz Sorge tragen. Dies kann durch Erhöhung der Temperatur, geeignete Behandlung des Pt-Bleches oder durch „rauhe“ Oberfläche desselben erreicht werden. Der Temperaturerhöhung sind praktische Grenzen gezogen; eine systematische Erhöhung der spezifischen Aktivität gelang uns nur in bescheidenem Masse. Aussichtsreicher erschien die Verwendung „rauh“ platinierten Platins; indessen erfordert es einige Überlegungen, ob auch an diesem die obigen Voraussetzungen zutreffen. Solche Betrachtungen sind aber auch schon deshalb wichtig, weil auch eine scheinbar glatte Fläche zerklüftet sein könnte.

2. Rauhe Flächen: Wir betrachten in Fig. 3 eine schematische „rauhe“ Fläche, die starke Zerklüftung aufweist. Von  $A$  falle eine Molekel auf  $B$  und bleibe vorerst dort haften; der übertragene Impuls beträgt  $mc \cos \varphi_1$ . In der Folge bewege es sich etwa nach  $C$ , wobei das Reflexionsgesetz nicht zu gelten braucht. Bei diesem letzten

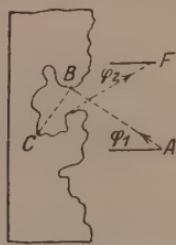


Fig. 3. „Rauhe“ Oberfläche.

Vorgang wird in Summa kein Impuls übertragen, da die beiden Teilimpulse in *B* und *C* gleich und entgegengesetzt gerichtet sind. Allgemein können wir schliessen, dass bei einem Übergang von einem Teil der Oberfläche zu einem anderen (innerer Übergang) niemals ein Gesamtimpuls übertragen wird. Erst wenn die Molekel die Fläche endgültig verlässt (*F*), erhalten wir einen Beitrag in der Grösse  $m \cdot c \cos \varphi_2$ . In Summa ist also  $m \cdot c (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2)$  an Bewegungsgrösse auf die Platte in Richtung der Normalen übertragen worden. Das aber ist der gleiche Betrag, wie bei einer glatten Fläche unter den gleichen Ein- und Austrittsbedingungen; auch die Integration über die Richtungen liefert bei einem System von Molekülen nichts Neues.

Unsere hervorgehobene Molekel möge nun auf dem Wege *BC* Zusammenstösse mit artgleichen oder artfremden Molekülen erleiden. Dadurch wird zwar für die eine Molekel die obige Regel über die Impulsfreiheit eines inneren Übergangs durchbrochen; betrachtet man aber zugleich die Impulsänderungen aller stossenden Molekülen, so wird nach dem Impulssatz im Mittel wiederum kein endlicher Impuls betätigt.

Nunmehr lassen wir die Annahme fallen, dass eine Molekel beim Auftreffen vollständig hängen bleibt; wir nehmen an, dass es sich (wie es nach den bekannten Versuchen von M. VOLMER höchstwahrscheinlich ist) in einer zweidimensionalen Oberfläche verschieben lässt. Ohne auf die komplizierten Verhältnisse einer einzelnen Molekel einzugehen, sieht man ohne weiteres ein, dass hierdurch kein wesentlich neuer Gesichtspunkt hinzukommt, sobald wir wieder eine Gesamtheit von Molekülen ins Auge fassen. Da nämlich die Impulse in der Oberfläche regellos verteilt sind, müssen sie sich in Summa herausheben.

Nun betrachten wir zwei Moleküle, die miteinander zu reagieren vermögen. Wir nehmen zunächst an, dass diese Reaktion in der Oberfläche, also etwa bei der zuletzt betrachteten Gleitung, stattfinden soll. Die Komponenten in der Gleitfläche fallen wieder aus Gründen der regellosen Verteilung heraus; die reagierenden Moleküle haben ihrerseits vor ihrer Vereinigung gerade einen inneren Übergang vollzogen; nach ihrer Vereinigung beginnt die entstehende Molekel mit neuer Masse und demgemäß veränderter Geschwindigkeit einen neuen Übergang. Alle diese Vorgänge bleiben ohne Einfluss, solange sie sich im Innern abspielen; allein von Bedeutung sind die Einfallsimpulse der reaktionsfähigen und der Austrittsimpuls der entstandenen Molekel. Also hat sich nichts gegenüber unseren Betrachtungen an der glatten Fläche geändert.

Sollte schliesslich der Fall eintreten, dass die Reaktion nicht in der Oberfläche, sondern in einer Vakuole (also im eingeschlossenen Gasraum) eintritt, so treten wieder die Betrachtungen über Zusammenstösse mit inerten Gasen in ihr Recht, da ja der Gesamtimpuls trotz aller Reaktionskräfte nicht geändert wird.

Wir erkennen aus dem Gesagten, dass für die Gültigkeit unserer Rechnungen nur die eine Annahme von Bedeutung ist, dass nämlich die entstehende Molekel Gelegenheit haben muss, die ihr nach dem Gleichverteilungssatz zukommende mittlere Geschwindigkeit, die es durch die Reaktion eingebüsst hat, wieder zu erhalten, bevor sie endgültig den Katalysator verlässt. In Anbetracht des ziemlich hohen Akkommodationskoeffizienten (KNUDSEN) ist bereits bei einem Zusammenstoss mit der Wand eine weitgehende Annäherung an dieses Gleichgewicht zu erwarten; da nun an zerklüfteten Oberflächen die Gelegenheit zu solchen Zusammenstössen stark erhöht ist, sollte zum mindesten bei „rauen“ Katalysatoren ein Bedenken gegen diese Annahme nicht bestehen.

Weiter ist aber zu beachten, was bisher gänzlich unterdrückt wurde, dass mit dem Zusammentritt zweier Ausgangsmolekülen das Auftreten einer Wärmetönung verknüpft ist, die sich im Druckeffekt bemerkbar machen könnte. Über diesen Vorgang weitere Aussagen zu machen, ist zur Zeit noch nicht möglich, da es sich hier um eine Art Radiometereffekt handelt, dessen Theorie noch nicht einwandfrei klargestellt ist. Entweder wird diese Wärmetönung als Strahlung auftreten, deren Strahlungsdruck sicher zu vernachlässigen ist, oder aber sie wird in Form innerer Energie von der entstehenden Molekel aufgenommen und bei Zusammenstössen mit der Wand oder mit anderen Molekülen abgegeben. Im erstenen Falle, d. h. beim Übertragen der inneren Energie auf die Wand, tritt im allgemeinen kein Impuls auf; wohl aber bei Zusammenstössen mit Gasmolekülen, bei denen die Tendenz zur Gleichverteilung auf die Freiheitsgrade eine Erhöhung der kinetischen Energie, und damit des Einzelimpulses jeder Molekel, hervorruft. Im Effekt tritt also eine Temperaturerhöhung der anliegenden Gasschicht auf, die eine Drucksteigerung durchaus bewirken kann. Jedenfalls ist aber das eine sicher, dass dieser zweite Effekt vom ersten völlig unabhängig sein muss, da er von der bisher gar nicht benutzten Reaktionswärme herrührt. Es sollte also durchaus gelingen, beide voneinander zu trennen.

## Experimenteller Teil.

### I. Versuchsanordnung.

Die gesamte Apparatur ist aus Fig. 4 ersichtlich. Der Gang der Versuche war folgender:

Das Gefäß  $R$  wurde durch den Hahn  $H$  bis zum Hahn  $C$  bis zur Entladungsfreiheit evakuiert. Dann wurde bei geschlossenem Hahn  $H$  eine gewisse Gasmenge aus  $V$  in den Raum  $v_a$  eingefüllt und bei  $M$  gemessen. Nach Öffnen von  $H$  wurde die Druckabnahme des reagierenden Gasgemisches als Funktion der Zeit manometrisch auf-

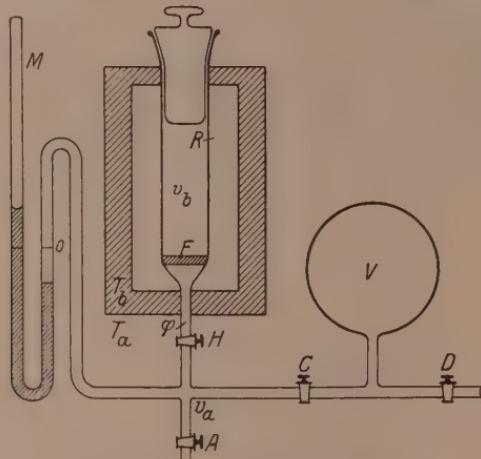


Fig. 4. Versuchsanordnung.

genommen. Gleichzeitig wurde der am Katalysatorsystem zu erwartende Reaktionsdruck ebenfalls als Funktion der Zeit mit dem Fernrohr verfolgt.

Die Nullage des Drehsystems konnte wegen des auftretenden Radiometereffekts nicht im Vakuum ermittelt werden; sie wurde deshalb in Luft, oder nachdem das Gasgemisch zu Ende reagiert hatte, festgestellt.

### II. Berechnungen.

a) Berechnung von  $p'_a$ : Das freie Einströmen des Gasgemisches in das Reaktionsgefäß  $R$  wird behindert durch die eingeschmolzene Glasfritte, so dass die Einstellung des Druckgleichgewichts eine endliche Zeit dauert. Wird ein Druck-Zeit-Diagramm der Reaktion von der Zeit Null an aufgenommen, so wird der Anfang dieser Kurve

durch das Einströmen überdeckt. Da sich das Ende des Einströmens in der Kurve nicht durch einen Knick kenntlich macht, ist es notwendig, den eigentlichen Beginn des Versuchs rechnerisch zu ermitteln, d. h. also den Druck  $p'_a$  (Millimeter Hg), der sich im Druckgleichgewicht ohne Reaktion einstellen würde.

Hierbei ist zweierlei zu beachten:

1. Die durch Eichung bei Nullstellung des Barometers erhaltenen Volumwerte müssen eine Korrektion erfahren, da den jeweiligen Druck  $p$  eine Volumvergrösserung  $\frac{qp}{20}$  (Millimeter Hg) entspricht, wobei  $q$  den Querschnitt des Barometerrohres in Quadratzentimetern bezeichnet.

2. Da die Apparatur nicht gleichmässig temperiert ist, muss die in Fig. 4 gekennzeichnete Grenze der Temperaturen  $T_b$  und  $T_a$  beachtet werden, die das Reaktionsgefäß  $R$  in einen Raum  $v_b$  und einen solchen  $\varphi$  scheidet. Die Fritte befindet sich hierbei gänzlich im Bereich  $T_b$ .

Damit kommen wir zu folgender Rechnung:

In  $v_a$  (Kubikzentimeter) befindet sich anfänglich eine Gasmenge  $\nu$  (Mole) vom Druck  $p_{a_1}$  (Millimeter Hg), so dass gilt

$$\frac{p_{a_1}}{T_a} \left( v_a + \frac{qp_{a_1}}{20} \right) = \nu R. \quad (1)$$

Nach Öffnen von  $H$  würde, wenn keine Reaktion eintrete, gelten:

$$p'_a \cdot \left( \frac{v_a + \varphi + \frac{qp'_a}{20}}{T_a} + \frac{v_b - \varphi}{T_b} \right) = \nu R. \quad (2)$$

Gleichsetzung liefert:

$$p'_a = p_{a_1} \frac{\frac{1}{v_a + \varphi + \frac{qp'_a}{20}} + \frac{v_b - \varphi}{v_a + \frac{qp_{a_1}}{20}} \cdot \frac{T_a}{T_b}}{\frac{1}{v_a + \varphi + \frac{qp_{a_1}}{20}} + \frac{v_b - \varphi}{v_a + \frac{qp_{a_1}}{20}} \cdot \frac{T_a}{T_b}}. \quad (3)$$

Oder in erster Näherung:

$$p'_a \approx p_{a_1} \frac{\frac{1}{v_a + \varphi} + \frac{v_b - \varphi}{v_a} \cdot \frac{T_a}{T_b}}{\frac{1}{v_a + \varphi} + \frac{v_b - \varphi}{v_a} \cdot \frac{T_a}{T_b}}.$$

Durch Einsetzen dieser ersten Näherung in die Korrektionsglieder von Gleichung (3) erhält man hinreichend genau  $p'_a$ .

Beispiel. Gegeben:

$$v_a = 136 \cdot 2 \text{ cm}^3,$$

$$p_{a_1} = 455 \cdot 8 \text{ mm Hg},$$

$$\varphi = 8 \cdot 0 \text{ cm}^3,$$

$$v_b = 294 \cdot 0 \text{ cm}^3,$$

$$\frac{q}{20} = 0 \cdot 0347 \text{ cm}^2,$$

$$T_a = 291^\circ \text{ abs.,}$$

$$T_b = 328 \cdot 2^\circ \text{ abs.}$$

Es ergibt sich:

$$p'_a \text{ 1. Näh.} = 156 \cdot 0 \text{ mm Hg}$$

$$p'_a = 172 \cdot 0 \text{ mm Hg.}$$

Damit ist die obere Grenze gewonnen, von der ab eine Verfolgung des Reaktionsverlaufs erst möglich ist. In Anbetracht dessen, dass bereits vor Erreichung dieses Druckes die Reaktion begonnen hat, ist auch  $p'_a$  noch etwas zu hoch. Man macht jedoch sicher keinen wesentlichen Fehler, wenn man als Anfang des regulären Reaktionsverlaufs die doppelte Zeit ansetzt, die bis zur Erreichung von  $p'_a$  verflossen ist.

In ähnlicher Weise lässt sich das Ende der Reaktion bestimmen.

b) Temperaturkorrektion der gemessenen Drucke  $p_g$ . Bei grossen Reaktionsgeschwindigkeiten (kurze Versuchsdauer) genügte uns die Konstanz der Zimmer- und Ofentemperatur mit einem Fehler von  $\pm 0 \cdot 5^\circ \text{ C}$ . Bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten (lange Versuchsdauer) wurde jeder Druckablesung die jeweils herrschende Zimmer- und Ofentemperatur zugeordnet und die erhaltenen Werte auf die Anfangstemperaturbedingungen umgerechnet.

Die Umrechnung geschah nach folgender Gleichung, die sich ähnlich wie oben ergibt:

$$p_{\text{korr}} = p_g \frac{T'_a}{T_a} \frac{v_a + \varphi + \frac{qp_g}{20} + \frac{T_a}{T_b}(v_b - \varphi)}{v_a + \varphi + \frac{qp_{\text{korr}}}{20} + \frac{T'_a}{T'_b}(v_b - \varphi)}. \quad (4)$$

Hierin bedeuten:

$p_g$  = abgelesener Druck in Millimeter Hg,

$p_{\text{korr}}$  = korrigierter Druck in Millimeter Hg,

$T_a$  und  $T_b$  = Temperaturen zu Beginn des Versuchs,

$T'_a$  und  $T'_b$  = jeweilige Temperaturen.

Um die konstanten Volumina in einem Faktor zusammenzufassen, wird Gleichung (4) umgeformt zu:

$$p_{\text{korr}} = p_g \left( 1 - \frac{A T_b'^2 dT_a + T_a'^2 dT_b}{A T_a' T_b'^2 + T_a'^2 T_b} \right). \quad (5)$$

$A$  bedeutet die Grösse  $\frac{v_a + \varphi}{v_b - \varphi} + \frac{q p}{20(v_b - \varphi)}$ , wobei für  $p$  in hinreichender Näherung  $p_g$  eingesetzt wurde.  $dT_a$  bzw.  $dT_b$  sind die kleinen Differenzen  $T_a' - T_a$ , bzw.  $T_b' - T_b$ .

Beispiel:  $A = 0.505 + 0.0001213 p_g$ .

Zeit	$p_g$	$A$	$dT_a$	$dT_b$	$p_{\text{korr}}$
32"	154.2	0.520	0	0	154.2
1' 10"	151.2	0.520	0	0	151.2
14'	150.2	0.520	-0.8	0	150.2
57'	148.6	0.520	-0.9	-0.3	148.33
8 h 30'	145.6	0.519	+0.25	+1.95	145.88
15 h 57'	143.4	0.519	-2.0	+7.0	144.13
22 h 25'	143.8	0.519	-4.7	-2.0	142.43
26 h 0'	141.8	0.519	-4.85	+6.5	141.93
40 h 4'	140.0	0.519	-1.6	+7.0	140.80

c) Berechnung von  $\frac{d\nu}{dt}$  aus  $\frac{dp}{dt}$ : Aus den graphisch ermittelten Tangenten  $\frac{dp}{dt}$  wurde der zeitliche Umsatz  $\frac{d\nu}{dt}$  in Mol/sec nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{R} \left( \frac{v_a + \varphi - \frac{q \bar{p}}{20}}{T_a} + \frac{v_b - \varphi}{T_b} \right) \frac{dp}{dt}. \quad (6)$$

$R$  bedeutet die Gaskonstante ( $62040 \text{ cm}^3 \text{ mm Hg}$ ). Im Korrektionsglied  $\frac{q \bar{p}}{20}$  wurde für  $\bar{p}$  ein mittlerer Wert eingesetzt.

d) Ermittlung der Ruhelage am schwingenden System: Beim Einströmenlassen des Gasgemisches in das Reaktionsgefäß gerät trotz der Fritte das Drehsystem in Schwingungen. Durch zeitweiliges Einschalten des Elektromagneten werden die Schwingungen so weit gedämpft, dass die Ausschläge innerhalb der Skala zu liegen kommen. Es werden nun die Schwingungsweiten als Funktion der Zeit aufgetragen und aus der graphisch bestimmten Mittellinie die jeweilige Ruhelage ermittelt.

Beispiel (Fig. 5): Schwingungsdauer ( $\tau$ ) einer Doppelschwingung  $\tau = 26.5 \text{ sec}$ . Erste Ablesung zur Zeit ( $t$ ) = 1 Minute 39 Sekunden.

e) Berechnung der Empfindlichkeit des Drehsystems:  
Als Empfindlichkeit des Drehsystems bezeichnen wir die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Vorder- und Rückseite desselben, die einem Ausschlag  $s = 1 \text{ cm}$  auf der Ableseskala des Spiegels entspricht. Die Grösse des hierbei auftretenden Drehwinkels  $\varphi$  ist gegeben durch den Abstand  $L$  der Skala vom Spiegel und die Skalenlänge  $s$ .

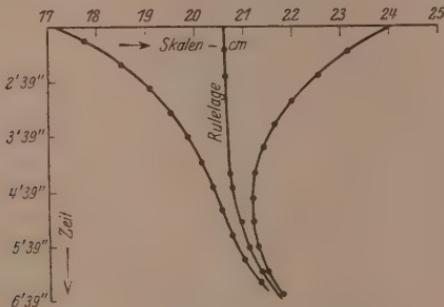


Fig. 5. Ermittlung der Ruhelage.

Es gilt für kleine Werte von  $\varphi$ :  $\varphi = \frac{s}{2L}$ ; das Drehmoment  $\mathfrak{D}$  bestimmt sich aus der Direktionskraft  $D$  des Fadens nach  $\mathfrak{D} = D\varphi$ . Andererseits wird  $\mathfrak{D}$  durch den Druck  $\Delta p$  erzeugt; bei dem Drehsystem (Fig. 2) gilt:

$$\mathfrak{D} = 2 \int_0^h x \Delta p dx dy = l^2 h \Delta p.$$

Also:  $\Delta p = \frac{Ds}{2hl^2 L}$ .

Mit  $\frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{T}}$

folgt:  $\Delta p = \frac{2\pi^2 s T}{\tau^2 L h l^2}$ .

Die Summe der Trägheitsmomente des eigentlichen Bleches (vgl. Fig. 2), des Spiegels und des Glasstäbchens ergibt das Trägheitsmoment ( $T$ ) des ganzen Systems. Die einzelnen Grössen wurden folgendermassen berechnet:

- a) Trägheitsmoment des Bleches ( $T_{Bl}$ ): Es bezeichnen:  
 $h$  = die Höhe in Zentimetern.

$d$  = die Dicke in Zentimetern,

$l$  = die halbe Länge in Zentimetern,

$\sigma$  = spez. Gewicht in g/cm<sup>3</sup>.

Dann ist:

$$T_{Bl} = 2\sigma \cdot h \cdot d \int_0^l x^2 dx = \frac{2}{3} \sigma h d l^3.$$

b) Trägheitsmoment des Spiegels ( $T_S$ ): Es bezeichnen:

$R$  = Radius in Zentimetern,

$\sigma'$  = spez. Gewicht in g/cm<sup>3</sup>,

$d'$  = Dicke in Zentimetern.

Dann ist:

$$T_S = \sigma' d' \int_0^R r^3 dr \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\pi}{4} \sigma' d' R^4.$$

c) Trägheitsmoment des Glasstäbchens ( $T_{Gl}$ ): Es bezeichnen:

$q$  = Querschnitt in Quadratzentimetern,

$\sigma''$  = spez. Gewicht in g/cm<sup>3</sup>,

$l'''$  = halbe Länge in Zentimetern.

Dann ist:

$$T_{Gl} = 2 \int_0^l q \sigma'' x^2 dx = \frac{2}{3} q \sigma'' l'''^3.$$

Es folgt für System A:

$T = 0.229$  und  $\Delta p = 0.635 \cdot 10^{-5}$  Dyn/cm<sup>2</sup> ( $\tau = 26.5$  sec),

für System B:

$T = 0.212$  und  $\Delta p = 0.995 \cdot 10^{-5}$  Dyn/cm<sup>2</sup> ( $\tau = 17.0$  sec).

### III. Versuchsergebnisse.

Im folgenden wird der wichtigste Teil unserer Versuchsergebnisse mitgeteilt:

Zu jedem Versuch gehört grundsätzlich eine  $p-t$ -Kurve und eine  $\Delta p_{\text{gef}}-t$ -Kurve, von denen die letztere in einzelnen Fällen (Versuch Nr. 14, 15 und 11) nicht gezeichnet wurde, da sich in diesen Fällen  $\Delta p_{\text{gef}}$  als innerhalb der Versuchsfehler gleich Null erwies. Die  $p-t$ -Kurven dienen zur Berechnung von  $\frac{dp}{dt}$ -Werten, was jeweils für einige in den Figuren mit Pfeilen versehene Stellen berechnet wurde. Diese Werte sowohl wie die damit aus Gleichung (10) des „theoretischen

Teils" erhaltenen Größen  $\Delta p_{\text{ber}}$  werden in zugehörigen Tabellen den  $\Delta p_{\text{gef}}$  gegenübergestellt.

Weiterhin wird für einen Fall eine  $\frac{dp}{dt}$ - $t$ -Kurve mit der zugehörigen  $\Delta p_{\text{gef}}-t$ -Kurve in einer Figur (Fig. 10) zusammengestellt.

Die Fehlergrenze für unsere  $\Delta p_{\text{gef}}$ -Messungen beträgt ungünstigstenfalls  $\pm 0.3$  (Skalenzentimeter).

Die Diskussion der Versuchsergebnisse folgt später.

a) Versuche an glattem Pt: Es gelangte das Drehsystem B (S. 265) zur Anwendung.

Versuch Nr. 14 (Fig. 6). Versuchstemperatur  $152.5 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Tabelle 2.

$t$ (Stunden)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mm Hg}}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^9 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
2	6.44	1.23	0	-3.94
19	5.21	0.99	0	-3.20

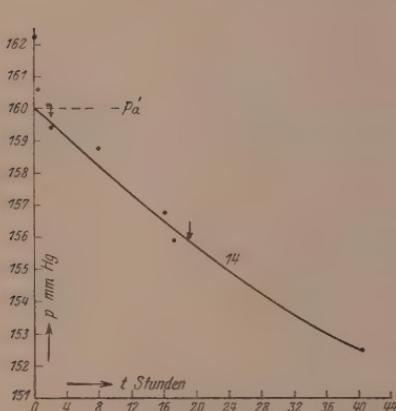


Fig. 6.

Reaktionsisotherme bei  $152.5 \pm 1^\circ \text{C}$ .

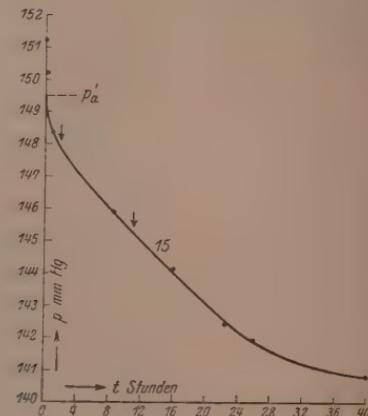


Fig. 7.

Reaktionsisotherme bei  $192 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Versuch Nr. 15 (Fig. 7). Versuchstemperatur  $192 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Tabelle 2.

$t$ (Stunden)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mm Hg}}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^9 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
2 11	9.78 7.53	1.77 1.36	0 0	-5.99 -4.58

b) Versuche an „rauhem“ Pt: Es gelangte das Drehsystem A (S. 265) zur Anwendung.

Die in Fig. 8 und 9 zueinander gehörigen Kurven sind durch gleiche Zahlen (7, 8, 9) im Kurvenzug kenntlich gemacht.

Die Versuchstemperatur der Versuche Nr. 7, 8 und 9 betrug  $56 \pm 1^\circ \text{C}$ .

### Versuch Nr. 7 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 3.

$t$ (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \text{ mm Hg}$ sec	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^6 \text{ Mol}$ sec	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
3	5.34	1.19	+ 6.9	- 6400
6	2.33	0.52	+ 2.8	- 2788
18	0.31	0.07	+ 0.4	- 369

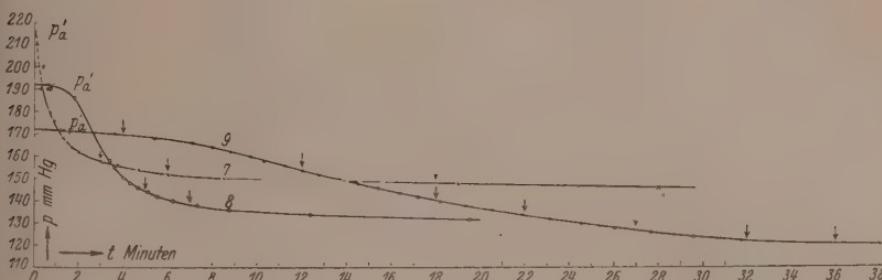


Fig. 8. Reaktionsisotherme bei  $56 \pm 1^\circ \text{C}$ .

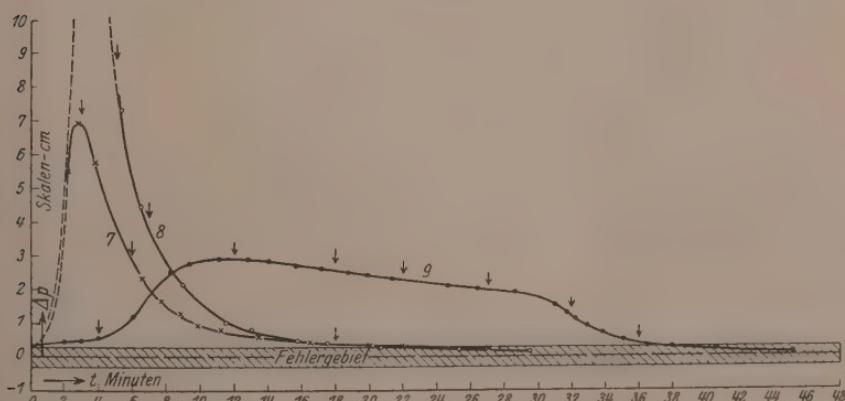


Fig. 9.  $\Delta p$ -t-Diagramm bei  $56 \pm 1^\circ \text{C}$ .

## Versuch Nr. 8 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 4.

$t$ (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \text{ mm Hg}$ sec	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^6 \text{ Mol}$ sec	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
5	7.44	1.66	+ 8	- 8900
7	2.94	0.66	+ 3.8	- 3520

## Versuch Nr. 9 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 5.

$t$ (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \text{ mm Hg}$ sec	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^7 \text{ Mol}$ sec	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
4	1.54	3.44	+ 0.55	- 1838
12	3.98	8.88	+ 2.9	- 4740
18	3.34	7.46	+ 2.55	- 3986
22	2.58	5.76	+ 2.3	- 3078
27	2.95	4.53	+ 2.0	- 2416
32	1.25	2.79	+ 1.2	- 1490
36	0.38	0.75	+ 0.4	- 399

Versuch Nr. 9 brachte eine unseren Messungen besonders günstige Reaktionsgeschwindigkeit. Während bei Versuch Nr. 7 und 8 die Beobachtungen von  $\Delta p_{\text{gef}}$  gerade in den ersten Minuten durch zu grosse Reaktionsgeschwindigkeit sehr erschwert waren und deshalb das  $\Delta p_{\text{gef}} - t$ -Diagramm in diesen Teilen graphisch interpoliert werden musste (gestrichelte Teile der Kurven 7 und 8), gelang uns die Messung recht befriedigend bei Versuch Nr. 9.

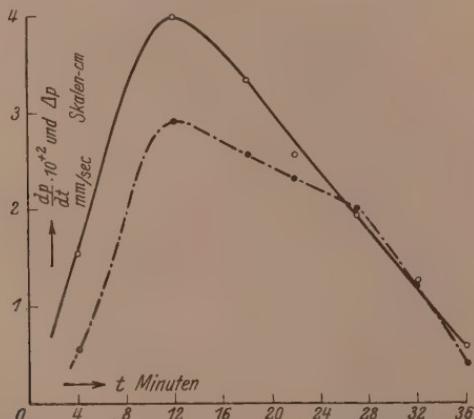


Fig. 10.

Vergleich von  $\Delta p - t$ -Diagramm (Strichpunkt) mit  $\frac{dp}{dt} - t$ -Diagramm (ausgezogen).

Aus diesem Grunde sind für diesen in Fig. 10 die Grössen  $\frac{dp}{dt}$  und  $\Delta p$  als Funktionen von  $t$  gemeinsam aufgetragen, um ein Mass für ihr gleichartiges Verhalten zu gewinnen. Hierzu mussten die Massstäbe entsprechend gewählt werden.

Ausser diesen sämtlich bei  $56^{\circ}\text{C}$  ausgeführten Versuchen sei noch ein anderer für das Spätere wichtiger Versuch bei höherer Temperatur angeführt.

Versuch Nr. 10 (Fig. 11). Versuchstemperatur  $74 \pm 1^{\circ}\text{C}^1$ .

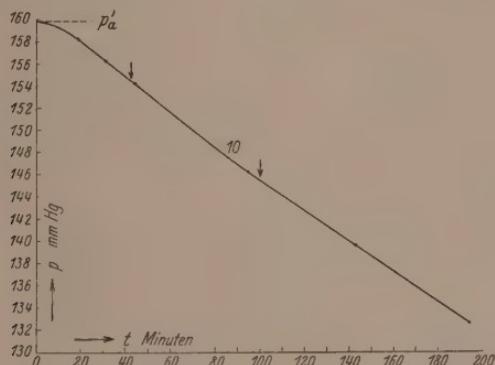


Fig. 11. Reaktionsisotherme bei  $74 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Tabelle 6.

$t$ (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^3 \text{ mm Hg}$ sec	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^8 \text{ Mol}$ sec	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	$\Delta p_{\text{ber}}$ Skalen-cm
42	2.66	5.74	0	-390.5
95	1.86	4.01	0	-273.5

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

#### I. Radiometereffekt.

Die Theorie forderte für  $\Delta p$  in unserem Falle „Saugeffekte“, d. h. also Werte mit negativen Vorzeichen. In keinem unserer Versuche konnten wir einen solchen Effekt feststellen. Hingegen fanden wir bei den Versuchen, bei denen  $\frac{d\nu}{dt} > \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/sec}$  war, stets

<sup>1)</sup> Die im Vergleich zu den Versuchen Nr. 7, 8 und 9 trotz höherer Temperatur geringere Reaktionsgeschwindigkeit ist nur auf die wachsende Vergiftung des Katalysators zurückzuführen.

für  $\Delta p$  Werte mit positivem Vorzeichen. Dieser Befund führte uns dazu, diese Erscheinung dem Wärmeumsatz unserer Reaktion als eine Art „Radiometereffekt“ zuzuschreiben.

Wenn diese Auffassung zu Recht bestehen sollte, so müsste es uns möglich sein, einen analogen Effekt zu erzielen, wenn wir unserem Drehsystem bei inerter Gasfüllung von aussen die gleiche Energie zuführten, welche als Reaktionswärme im reagierenden Gasgemisch frei wird. Gemäss der Gleichung:

$$\{C_2H_4\} + \{H_2\} = \{C_2H_6\} + 46\,000 \text{ cal}$$

werden bei molarem Umsatz 46 000 cal frei. Einem  $\Delta p = 1$  Skalenzentimeter (vgl. Fig. 9) ist ein  $\frac{dp}{dt} = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$  (mm Hg/sec) zugehörig, oder in Mol/sec:  $\frac{dv}{dt} = 5 \cdot 07 \cdot 10^{-7}$ . Dieser Umsatz aber entspricht einer Wärmetönung von 0.023 cal, im elektrischen Äquivalent ausgedrückt von 0.09 Watt.

Bringen wir in einer Entfernung  $r = 16$  cm eine elektrische Glühlampe von 154 Watt vor dem Beobachtungsfenster unseres Reaktionsgefäßes an, so treffen pro Sekunde auf die Fläche  $\frac{q}{2} = 3.75 \text{ cm}^2$   
 $154 \cdot \frac{q}{2}$   
 $\frac{4\pi r^2}{4\pi r^2} = 0.18$  Watt auf; d. h. wir müssten einen Ausschlag von  $\Delta p \sim +2$  Skalenzentimeter erhalten. Wir fanden  $\Delta p_{\text{gef}} = +4 \text{ cm}$ .

Dieser Versuch erhebt keinen Anspruch darauf, quantitativ gewertet zu werden, zeigt aber grössenordnungsgemäss so weit Übereinstimmung mit dem geforderten Wert, dass wir ihn für einen qualitativen Beweis der Auffassung halten möchten, dass wir es hier in der Tat mit einer Art „Radiometereffekt“ zu tun haben.

Dieser Befund steht in völligem Einklang mit demjenigen BONHOEFFERS<sup>1)</sup>, der aktiven Wasserstoff in ganz ähnlicher Weise zu molekularem reagieren liess und dabei lediglich grosse Radiometereffekte feststellte, dagegen von dem zu erwartenden Saugeffekt nichts bemerkte. Nun liegen bei BONHOEFFER die Verhältnisse in unserem Sinne wesentlich ungünstiger, da er in einem Druckgebiet (0.1 bis 1 mm Hg) arbeitete, wo der Radiometereffekt sein Optimum besitzt, während bei den von uns benutzten Drucken (100 bis 200 mm Hg) ungleich kleinere Effekte dieser Art zu erwarten sind. Dazu kommen

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER, loc. cit.

die wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die grössere Wärmetonung und der kleinere Wurzelfaktor [in Gleichung (10) der Theorie], die in BONHOEFFERS Fall die Beobachtung des hier interessierenden Impulseffekts verhindern, während das Nullwerden in unserem Falle vorerst keine Erklärung findet.

## II. Erklärungsmöglichkeiten für das Nichtauftreten eines „Saugeffekts“.

Unter Einführung der eben beschriebenen Auffassung des „Druckeffekts“ stehen wir vor der Tatsache, dass bei allen unseren Versuchen für  $\Delta p$  der Wert Null gefunden wurde.

Dieses Ergebnis steht in völligem Widerspruch zur Theorie. Als Erklärungsmöglichkeiten sind folgende in Betracht zu ziehen:

a) Die neu gebildete Molekel verlässt endgültig den Katalysator mit dem ihr durch den Zusammenstoss aufgezwungenen Impuls, also mit einer „falschen“ Temperatur. Damit wäre der gefundene Effekt  $\Delta p = 0$  restlos erklärt. Bei „glatten“ Pt-Flächen wäre ein solcher Vorgang wohl denkbar; indessen spricht die Unabhängigkeit des Befundes von der Form und „Rauhigkeit“ des Katalysators gegen eine solche Erklärung. Wie schon oben ausgeführt, ist am „rauen“ Pt die Möglichkeit zum Temperaturausgleich in Anbetracht des Akkommodationskoeffizienten der heraus kommenden Molekülen so überwiegend, dass diese Annahme als äusserst unwahrscheinlich betrachtet werden muss.

b) Trotzdem der obige qualitative Befund einer „Radiometerwirkung“ nur „Druckeffekte“ erwarten lässt, deren Grössenordnung weit kleiner ist als die zu erwartenden „Saugeffekte“, wäre die Frage zu prüfen, ob nicht dennoch eine zufällige Kompensation beider Effekte vorliegt.

Das lässt sich entscheiden dadurch, dass man Versuche unter wesentlich verschiedenen Bedingungen vergleicht. Es lässt sich leicht einsehen, dass sich eine solche zufällige Kompensation nur bei ganz bestimmten Verhältnissen ergeben könnte. Variiert man also die Versuchstemperatur, so müsste, wie im folgenden gezeigt werden soll, irgendwann einmal diese Kompensation ungültig werden.

Gleichung (10) des „theoretischen Teils“ stützt sich auf die Annahme der Temperaturgleichheit von Katalysator und Gasraum. Es wäre denkbar, dass infolge der auftretenden Reaktionswärme diese Annahme nicht mehr zuträfe; dann müsste man den im Gasraum

befindlichen Molekülen die Ofentemperatur  $T_1$  und den die Pt-Fläche nach Reaktion verlassenden Molekülen die höhere Temperatur  $T_3$  zuordnen. Gleichung (10) geht dann über in die Form

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\pi}{2}} R \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu}{dt} [\sqrt{T_3 M_3} - \{\sqrt{T_1} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})\}].$$

$\Delta p$  könnte gleich Null werden, wenn der Klammerausdruck

$$[\sqrt{T_3 M_3} - \{\sqrt{T_1} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})\}]$$

gleich Null würde, und dieses kann nur der Fall sein, wenn  $T_3$  und  $T_1$  zufällig der Beziehung genügen:

$$\sqrt{T_1} : \sqrt{T_3} = \sqrt{M_2} : (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}).$$

In anderer Form geschrieben lautet diese Beziehung:

$$T_3 = \left( \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 \cdot T_1 \quad \text{oder} \quad T_3 - T_1 = k \cdot T_1,$$

wo

$$k = \left[ \left( \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 - 1 \right] = 0.5$$

bedeutet.

Variieren wir jetzt die Temperatur  $T_1$  ( $T_1^+$ ), so würde sich eine  $T_3$  analoge Temperatur ( $T_3^+$ ) einstellen. Unter der Annahme, dass  $T_3^+ - T_1^+ = T_3 - T_1$  müsste dann die Beziehung gelten

$$T_3^+ - T_1^+ = k T_1 \quad \text{und} \quad T_3^+ = k \cdot T_1 + T_1^+.$$

Der Klammerausdruck würde nun die Form annehmen:

$$[\sqrt{T_1^+} + k \sqrt{T_1} \sqrt{M_3} - \{\sqrt{T_1^+} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})\}]$$

oder  $\sqrt{T_1^+}$  herausgezogen:

$$1/T_1^+ \left[ \sqrt{1 + k \frac{T_1}{T_1^+} \sqrt{M_3}} - (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}) \right].$$

Dieser Ausdruck müsste von Null verschieden sein. Es fragt sich nur, ob der unter Wiedereinführung des Klammerausdrucks in Gleichung (10) erhaltene  $\Delta p$ -Wert bei gegebener Empfindlichkeit noch messbar sein würde.

Diese wollen wir für Versuch Nr. 10 berechnen, der bei einer etwa  $20^\circ$  höheren Temperatur als Versuch Nr. 7, 8 und 9 durchgeführt wurde. Die Temperatur betrug  $T_1 = 347.2 - 1^\circ$  abs. Unter Einführung der Zahlenwerte ergibt sich für den zuletzt gewonnenen Ausdruck

$-VT_1^+ \cdot 0.064$ , d. h. wir müssten unter diesen Voraussetzungen noch 6.4% von den auf S. 269 angegebenen Werten finden; also

1. statt  $\Delta p = -390.5$ :  $\Delta p = -25.0$  Skalenzentimeter,
2. „,  $\Delta p = -273.5$ :  $\Delta p = -17.5$  „,

Wir sehen, dass diese Effekte keinesfalls der Messung entgehen könnten.

c) Auf eine dritte Möglichkeit, das Ausbleiben eines „Saugeffekts“ zu erklären, wies uns J. EGGERT hin. Nach M. VOLMERS Anschauungen bewegen sich die Gasmoleküle in der Adsorptionssphäre mit Molekulargeschwindigkeiten längs des Adsorbens. Es wäre zu erwägen, ob es nicht bedeutungslos sei, dass die Moleküle nur auf den aktiven Hälften des Drehbleches reagieren; denn der Rückgang der durch Reaktion gebildeten Äthanmoleküle könnte ebensogut von den vergifteten Flächenhälften aus erfolgen und somit die Unsymmetrie der Impulsübertragung aufgehoben werden.

Dieser Einwand lässt sich aber dadurch widerlegen, dass die Versuche M. CANTORS (vgl. S. 248) endliche und mit der Theorie im wesentlichen übereinstimmende  $\Delta p$ -Werte hervorbrachten. Zum mindesten würde er das gänzliche Verschwinden des erwarteten Effekts nicht erklären können.

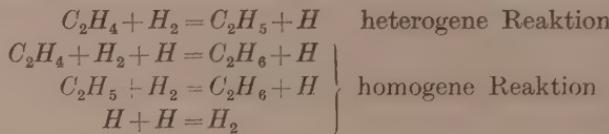
### III. Kettenreaktion.

Wir folgern aus unseren Versuchsergebnissen, dass die bruttomässige Reaktion  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  in ihrem überwiegenden Teil gar nicht an der Pt-Oberfläche, sondern im Gasraum ausserhalb des Katalysators vor sich geht, und zwar in dem Sinne, dass die katalysierende Wirkung des Pt zwar eine Teilreaktion hervorruft, die jedoch für den Gesamtumsatz unbedeutend ist, dagegen den Hauptumsatz durch Kettenreaktionen im Gasraum auslöst. Dann nämlich liegt für die Impulsorgänge im Gasraum der oben besprochene Fall vor, dass das entstehende Produkt unter „falscher“ Temperatur die Reaktionssphäre verlässt, ohne Gelegenheit zum Temperaturausgleich zu haben. Der Initialvorgang freilich würde nach dieser Auffassung durchaus eine Druckdifferenz  $\Delta p$  hervorrufen können; dieser entzieht sich der Messung nicht wegen seiner Kleinheit, sondern wegen seiner Seltenheit.

Zur Erklärung des Befundes ist es also notwendig, das Vorhandensein langer Ketten von mindestens einigen 1000 Gliedern zu fordern. Diese Annahme steht in bestem Einklang mit den neuesten, nach Abschluss dieser Arbeit veröffentlichten Versuche von S. TAYLOR und

G. HILL<sup>1)</sup>), die gezeigt haben, dass die Reaktion im homogenen System in Gegenwart angeregter *Hg*-Atome tatsächlich unter Kettenbildung verläuft.

Wie man sich die Zerlegung der Bruttoreaktion vorzustellen hat, ist damit natürlich noch nicht gesagt, es lassen sich aber folgende Arbeitshypothesen aufstellen, wobei wir ausschliessen wollen, dass, was ja auch möglich wäre, die Initialreaktion mit einem nur als Verunreinigung vorhandenen Stoff, wie etwa Sauerstoff, erfolgt:



Berechnet unter Zugrundelegung der Maximalreaktionsgeschwindigkeit unserer Versuche (Versuch Nr. 8)  $\frac{d\nu}{dt} = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$  Mol/sec, müsste, um das Ausbleiben eines messbaren Effekts  $\Delta p$  zu erklären, die Länge der oben angegebenen Kette mehr als etwa 1000 Glieder betragen.

Diese Arbeitshypothese steht in grundsätzlicher Übereinstimmung mit der von TAYLOR und HILL für die homogene Reaktion aufgestellten. Auf die von den beiden Autoren diskutierten Nebenreaktionen, die zu anderen Homologen des Äthans führen, einzugehen, liegt nicht im Sinne unserer Arbeit. Nur eines möge in losem Zusammenhang erwähnt werden: P. SABATIER<sup>2)</sup> gibt an, dass der bei der Äthylenhydrierung nach und nach vergiftete *Pt*-Katalysator durch Erwärmen auf 120° bis 180° C wieder reaktiviert werden könne. Er bezeichnet als Grund dieses Befunds die Abscheidung von Kohlenstoff. Man könnte als eine zweite Erklärungsmöglichkeit diese Erscheinung den bei der Reaktion<sup>3)</sup> gebildeten flüssigen Homologen des Äthans zuschreiben, deren vergiftende Wirkung durch Abdestillation bei 120° bis 180° C aufgehoben wird.

Der aus unserer Arbeit nur indirekt gezogene Schluss auf die Existenz von Ketten kann dadurch direkt geprüft werden, dass man Reaktionen ohne wesentliche Ketten ebenso untersucht. Solche Versuche sind bereits in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> S. TAYLOR und G. HILL, J. Am. chem. Soc. **51**, 2912. 1929.    <sup>2)</sup> P. SABATIER, Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 150. 1927.    <sup>3)</sup> S. TAYLOR und G. HILL, loc. cit.

Eine weitere Stütze erfährt unsere Auffassung durch eine soeben erschienene Arbeit<sup>1)</sup>, in der die Loslösung der Reaktion ( $Cl_2 + Al + Cu$ ) vom Katalysator durch Luminescenz sichtbar gemacht wird.

### Zusammenfassung.

1. Es werden die Vorgänge der Impulsübertragung am heterogenen Katalysator theoretisch abgeleitet und experimentell untersucht und diskutiert.

2. Es wird eine Apparatur beschrieben, die gleichzeitig den Reaktionsumsatz wie den Impulsdruck zu messen gestattet.

3. Das untersuchte System  $C_2H_4 + H_2 - C_2H_6$  wird sowohl an „glattem“ wie an „rauem“ Pt gemessen; statt des aus der Theorie zu erwartenden „Saugeffekts“ wird ein solcher gleich Null ermittelt.

4. Ein im Verhältnis zum erwarteten „Saugeffekt“ zahlenmäßig sehr kleiner „Druckeffekt“ wird als „Radiometereffekt“ erklärt. Der Ausfall des „Saugeffekts“ wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktion in Wirklichkeit nur katalytisch angeregt wird, in ihrem Hauptteil aber als Kettenreaktion im Gasraum verläuft. Damit wird der Anschluss an die homogene Reaktion gewonnen.

5. Andere Erklärungsmöglichkeiten des Ausfalls des „Saugeffekts“ erweisen sich als äusserst unwahrscheinlich.

6. Ein direkter Nachweis dieser Auffassung liesse sich durch Untersuchung kettenloser Reaktionen erbringen, was in Vorbereitung ist.

---

Herrn Privatdozent Dr. C. WAGNER danken wir für seine stete Unterstützung und Beratung.

<sup>1)</sup> L. FROMMER und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 6, 371. 1930.

# Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxysäuren.

## I. Die Dunkelreaktion.

Von

R. M. Purkayastha und J. C. Ghosh.

(Eingegangen am 14. 1. 30.)

Es wird die Dunkelreaktion zwischen Brom und einigen Oxysäuren (Phenylmilchsäure, Milchsäure, Mandelsäure) untersucht, und zwar zunächst ohne, dann mit Zugabe von Natriumhydroxyd bzw. Bromionen bzw. einiger organischer Salze. — Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wird ein bestimmter Reaktionsmechanismus angenommen; er liefert gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Dem in Rede stehenden Problem ist schon viel Arbeit gewidmet worden, und aus diesem Laboratorium sind auch bereits verschiedene Veröffentlichungen hierüber erschienen, in denen die experimentellen Versuchsanordnungen beschrieben wurden<sup>1)</sup>.

Unsere Untersuchungen haben gewisse allgemeine Gesichtspunkte zutage gefördert, die in dieser Abhandlung erörtert werden sollen.

### A.

Die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren variiert mit der Konzentration der Säure und mit dem Quadrat der Konzentration des Broms. Wenn ein grosser Überschuss an organischer Säure genommen wird, so erhält man in bezug auf das Brom bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten, aber diese Konstanten sind proportional der Konzentration der organischen Säure.

In den Tabellen 1 und 2 sind die experimentellen Daten zusammengestellt, die mit Phenylmilchsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden; der wahrscheinliche experimentelle Fehler ist ausserordentlich klein.

Tabelle 1.

$Br_2$ : 0.00243 mol. Phenylmilchsäure: 0.05 mol. Temperatur: 25° C.

$t$ (in Min.)	0	20	45	110	160
$\langle a - x \rangle$	0.00243	0.00183	0.00143	0.0091	0.00072
$k_2$ (bimol.)	—	6.74	6.39	6.24	6.1

<sup>1)</sup> GHOSH und MUKHERJEE, J. Ind. Chem. Soc. **2**, 165. 1925. GHOSH und BASU, J. Ind. Chem. Soc. **5**, 343. 1928. PURKAYASTHA, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 361. 375, 385. 1929.

Tabelle 2.

 $Br_2$ : 0.0024 mol. Phenylmilchsäure: 0.1 mol. Temperatur: 25° C.

$t$ (in Min.)	0	20	40	70	100
$(a - x)$	0.0024	0.0015	0.00113	0.00082	0.00065
$k_2$ (bimol.)	—	12.5	11.7	11.5	11.2

Ähnliche Ergebnisse wurden auch im Falle der Mandelsäure und Milchsäure erhalten. Die folgende Tabelle 3 gibt die Messresultate der Dunkelreaktion zwischen Mandelsäure und Brom.

Tabelle 3.

 $Br_2$ : 0.00921 mol. Mandelsäure: 0.125 mol. Temperatur: 35° C.

$t$ (in Min.)	0	50	84	145	204
$(a - x)$	0.00921	0.00705	0.00612	0.00511	0.00434
$k_2$ (bimol.)	—	0.66	0.65	0.60	0.60

0.25 mol. Mandelsäure und 0.00924 mol. Brom ergaben eine Geschwindigkeitskonstante von 1.05. Der allmähliche Abfall der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten mit der Zeit (siehe Tabellen 1, 2 und 3) ist zweifellos dem Einfluss von Wasserstoffionen zuzuschreiben, die sich in dem System in demselben Masse anhäufen, wie die Reaktionen voranschreiten.

## B.

Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nehmen bei Anwesenheit eines Überschusses an organischer Säure etwa im gleichen Masse ab, wie die Anfangskonzentration des Broms zunimmt, wie aus den Daten der Tabellen 1 und 4 ersichtlich ist.

Tabelle 4.

 $Br_2$ : 0.00474 mol. Phenylmilchsäure: 0.05 mol. Temperatur: 25° C.

$t$ (in Min.)	0	20	40	71	105
$(a - x)$	0.00474	0.003845	0.0033	0.00269	0.00224
$k_2$ (bimol.)	—	2.45	2.42	2.26	2.24

Aus Tabelle 3 ergibt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante bei 0.125 mol. Mandelsäure und 0.00921 mol.  $Br_2$  zu 0.63. Bei 0.125 mol. Mandelsäure und 0.0181 mol.  $Br_2$  ergibt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante zu 0.23.

## C.

Die Zugabe von Natriumhydroxyd, wenn auch nur in kleinen Konzentrationen, vergrössert die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ganz beträchtlich.

Tabelle 5.

$Br_2$ : 0.0042 mol. Phenylmilchsäure: 0.075 mol. Temperatur: 25° C.

Alkali $k_2$ (bimol.)	0	0.0125 mol.	0.025 mol.	0.0375 mol.
	4.5	12.0	22.2 <sup>1)</sup>	31.2 <sup>1)</sup>

Ähnliche Resultate wurden mit Milchsäure erhalten.

## D.

Bromwasserstoffsäure und Kaliumbromid wirken wie kräftige negative Katalysatoren und ändern die Reaktionsordnung vom bimolekularen in einen monomolekularen Typus bezüglich des gesamten Broms ( $Br_2 + Br^-$ ); der vermindernde Einfluss der Bromwasserstoffsäure ist dabei grösser als der Einfluss des Kaliumbromids.

Tabelle 6.  $Br_2$ : 0.0024 mol.  $HBr$ : 0.025 mol.  
Phenylmilchsäure: 0.05 mol. Temperatur: 25° C.

$t$ (in Min.) ( $\alpha - x$ )	0	60	100	150	260	400
$k_1$ unimol.	9.65	8.35	7.55	6.8	5.2	3.8

Tabelle 7.  $Br_2$ : 0.0024 mol.  $KBr$ : 0.025 mol.  
Phenylmilchsäure: 0.05 mol. Temperatur: 25° C.

$t$ (in Min.) ( $\alpha - x$ )	0	30	90	140	230	300
$k_1$ unimol.	9.65	8.35	6.3	5.05	3.35	2.5

## E.

Der Einfluss der Bromionenkonzentration auf die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten ist aus Tabelle 8 zu ersehen.

1) Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nehmen in diesen Fällen im Verlauf der Reaktion zu; bessere Konstanten erhält man bei Verwendung der monomolekularen Gleichung: für grosse Zugaben von Alkali ändert sich die Konzentration des Anions der Phenylmilchsäure im Verlauf der Reaktion nicht merklich.

Tabelle 8.  $HBr$ : 0.024 mol. Phenylmilchsäure: 0.046 mol.  
 $Br_2$ : 0.00204 mol. Temperatur: 35° C.

Konzentration von $KBr$	Aktivität von $KBr$	Gesamtkonzentration an Bromionen	$k_1$ (unimol.)
0	—	0.019	0.0036
0.0192	0.0171	0.0361	0.0031
0.0384	0.0334	0.0524	0.00264
0.0768	0.062	0.081	0.00209
0.0154	0.0119	0.138	0.00161

## F.

Der Einfluss der Salze  $KCl$ ,  $BaCl_2$  und  $K_2SO_4$  auf die Dunkelreaktion zwischen Brom und Phenylmilchsäure: Bei Anwesenheit von Bromionen ist die Reaktion bimolekular, aber die Geschwindigkeitskonstanten wachsen bei Zugabe der obigen Salze.

Tabelle 9.

$Br_2$ : 0.00238 mol. Phenylmilchsäure: 0.05 mol. Temperatur: 25° C.

$KCl$	$k_2$ (bimol.)	$KCl$	$k_2$ (bimol.)
0	16.7	0	6.7
0.00625 mol.	17.6	0.00625 mol.	22.2
0.0125 "	25.7	0.0125 "	38.1
0.025 "	50.8	—	—

Bei Anwesenheit von Bromionen bleibt die Reaktion unimolekular, aber die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigenden Salzmengen zu.

Tabelle 10.

$Br_2$ : 0.00204 mol. Phenylmilchsäure: 0.046 mol. Temperatur: 35° C.

Salzkonzentration	$k_1$ (unimol.)
0	0.0036
0.052 mol. $KCl$	0.00642
0.104 " $KCl$	0.00899
0.156 " $KCl$	0.0118
0.67 " $K_2SO_4$	0.00676
0.04 " $BaCl_2$	0.008

Diese experimentellen Beobachtungen über die Dunkelreaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren können auf der Basis des folgenden Reaktionsmechanismus erklärt werden.

Verantwortlich für den Eintritt der Dunkelreaktion sind Brommoleküle in einer aktiven Form. In welcher Weise diese Moleküle aktiviert worden sind, bleibt noch unerklärt, aber wir können annehmen, dass die Aktivierung und Desaktivierung der Brommoleküle kontinuierlich vor sich gehen wird, infolge von Zusammenstößen mit Molekülen des Lösungsmittels, und dass die Konzentration der aktiven Brommoleküle im System zu irgendeiner Zeit proportional der Gesamtzahl von Brommolekülen ist, also

$$[Br_2 \text{ aktiv}] = K_1 \cdot [Br_2]. \quad (1)$$

Wir werden ferner annehmen, dass das Anion der organischen Säuren sich mit den aktiven Brommolekülen verbindet. Die Tatsache, dass die Wasserstoffionen die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern und die Alkalien sie vergrössern, kann nur auf dieser Basis erklärt werden. Dieser Gesichtspunkt ist bereits von GHOSH und BASU<sup>1)</sup> diskutiert worden.

Hiernach ist also die Zahl der Reaktionen, die pro Sekunde eintreten:

$$k_2 K_1 [Br_2 \text{ total}] \cdot [A^-], \quad (2)$$

wo  $[A^-]$  die Konzentration des Anions der organischen Säure bedeutet.

Nach CHRISTIANSEN nehmen wir nun an, dass ein resultierendes „Stoss“-Molekül, das aus der exothermischen Reaktion (2) entsteht: a) ein freies Brommolekül zu aktivieren vermag, b) durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis desaktiviert werden kann oder c) spontan desaktiviert werden kann.

Die Aktivierung eines freien Brommoleküls durch Zusammenstoss mit einem „Stoss“-Molekül aus der Reaktion (2) wird verantwortlich sein für den Eintritt einer Kettenreaktion und für die Länge der Kette:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_b [C_i] + k_c}{k_b [C_i] + k_c}. \quad (3)$$

Hierbei stellt  $k_a [Br_2 \text{ frei}]$  die Geschwindigkeit der Aktivierung der Brommoleküle durch Stoss mit einem „Stoss“-Molekül,  $k_b [C_i]$  die Geschwindigkeit der Desaktivierung eines „Stoss“-Moleküls durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis dar;  $k_c$  ist die Geschwindigkeit der spontanen Desaktivierung eines „Stoss“-Moleküls.

<sup>1)</sup> GHOSH und BASU, The reaction between tartaric acid and bromine (J. Ind. Chem. Soc. 5, 343. 1928). PURKAYASTHA, J. Ind. Chem. Soc. 6, 385. 1929.

Wenn  $k_a \cdot [Br_2 \text{ frei}]$  gross ist, verglichen mit  $k_b \cdot [C_i]$  und  $k_c$ , dann ist die Länge der Kette gross und gegeben durch

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_b [C_i] + k_c}{k_b [C_i] + k_c} = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}]}{k_b [C_i] + k_c}. \quad (4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit des Verschwindens von Brom, ist gegeben durch

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [Br_2 \text{ total}] \cdot [A^-] \cdot k_a \cdot [Br_2 \text{ frei}]}{k_b [C_i] + k_c}. \quad (5)$$

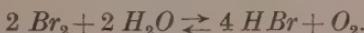
Bei Abwesenheit von Bromionen ist die Gesamtmenge Brom gleich dem freien Brom, und hiernach ist die Reaktion für grosse Werte von  $[A^-]$  bimolekular in bezug auf das Brom. Das ist tatsächlich gefunden worden.

### Die Natur der Reaktionshemmnisse.

Es ist oben angenommen worden, dass ein „Stoss“-Molekül, das sich aus der exothermischen Reaktion (2) ergibt, durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis desaktiviert werden kann. Bei der Halogenierung wurde als eine allgemeine Regel gefunden, dass Sauerstoffmoleküle als kräftige Gifte wirken. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann nun auf zwei Quellen zurückgeführt werden:

a) Sauerstoff, der in dem Wasser gelöst (absorbiert) war, das zu den Versuchen Verwendung fand;

b) Sauerstoff, der durch die Dunkelreaktion entstand:



Die Geschwindigkeit der letzteren Reaktion ist gering, und wir können annehmen, dass die einmal eingestellte Sauerstoffgleichgewichtskonzentration sich im Laufe von 2 oder 3 Stunden nicht merklich ändert, obgleich sich die Brom- oder Bromwasserstoffkonzentrationen während dieser Zeit beträchtlich ändern können. Die Sauerstoffkonzentration kann daher in dem Reaktionssystem als proportional dem Quadrat der Anfangskonzentration von Brom angenommen werden. Hiernach ist

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[Br_2]}{dt} &= \frac{k_3 [Br_2 \text{ total}] [A^-] [Br_2 \text{ frei}]}{k_4 [Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + k_c} \\ &= \frac{\frac{k_3}{k_c} \cdot [Br_2 \text{ total}] [A^-] [Br_2 \text{ frei}]}{\frac{k_4}{k_c} [Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1} = \frac{k' [Br_2 \text{ frei}]^2 [A^-]}{k'' [Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die folgende Tabelle 12 macht es augenscheinlich, dass der obige Schluss annähernd zutreffend ist.

Tabelle 12. Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

$Br_2$	$k_2$ (bimol.)	$k_2 \cdot \{ k'' [Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1 \}$
0.00243 mol.	6.2	11.7
0.00474 "	2.4	10.6
0.00985 "	0.90	12.7

$$k'' = 1.5 \cdot 10^5.$$

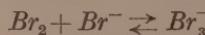
Kaliumbromid stellt ein anderes sehr kräftiges Hemmnis dar, das ein aus der Reaktion (2) entstandenes „Stoss“-Molekül zu deaktivieren vermag. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Bromionen selbst solche Hemmisse bilden, in Anbetracht der Tatsache, dass Chlorionen als Beschleuniger befunden worden sind. Wahrscheinlich ist vielmehr, dass das Tribromion ( $Br_3^-$ ), aus der Vereinigung eines Bromions mit einem Brommoleköl entstanden, das Hemmnis bildet. Hier nach beträgt die Länge der Kette bei der Anwesenheit von Kaliumbromid:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_c + k_b [C_{O_2}] + k_d [Br_3^-]}{k_c + k_b [C_{O_2}] + k_d [Br_3^-]}. \quad (7)$$

Es scheint, dass das Tribromion ein ausserordentlich wirksames Hemmnis ist und die Kettenlänge hierdurch beträchtlich verkürzt wird. Deshalb setzen wir:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_d [Br_3^-]}{k_d [Br_3^-]}. \quad (8)$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist

$$K_e = \frac{[Br_3^-][Br_2 \text{ frei}]}{[Br^-]}.$$

Diese Reaktion ist durch eine grosse Zahl von Beobachtern studiert worden, und der Wert von  $K_e$  bei 30° C kann zu 0·07 angenommen werden. Hiernach ist

$$[Br_2 \text{ frei}] = \frac{0.07 [Br_3^-]}{[Br^-]}.$$

Dies in (8) eingesetzt, ergibt für die Kettenlänge:

$$L = \frac{k_a \cdot \frac{0.07 [Br_3^-]}{[Br^-]} + k_d [Br_3^-]}{k_d [Br_3^-]}$$

oder

$$L = \frac{\frac{0.07 k_a}{[Br^-]} + k_d}{k_d} = \frac{k'}{[Br^-]} + 1. \quad (9)$$

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k [Br_2 \text{ total}] \cdot [A^-] \left\{ \frac{k'}{[Br^-]} + 1 \right\}.$$

Die Reaktion ist unimolekular. Spalte 5 in Tabelle 11 zeigt, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten, dividiert durch  $\frac{k'}{[Br^-]} + 1$ , praktisch identische Werte ergeben:

Tabelle 11.  $HBr$ : 0.024 mol.  $Br_2$ : 0.00204 mol.

Phenylmilchsäure: 0.046 mol. Temperatur:  $35^\circ C$ .

$KBr$ -Konzentration	Aktivität von $KBr$	Gesamtkonzentration an $Br$ -Ionen	$k$ beobachtet	$\frac{k}{\frac{k'}{[Br^-]} + 1}$
0	—	0.019	0.0036	0.0012
0.0192	0.0171	0.0361	0.0031	0.0015
0.0384	0.0334	0.0524	0.00264	0.0014
0.0768	0.062	0.081	0.00209	0.0014
0.154	0.119	0.138	0.00161	0.0013

$$k' = 0.04.$$

Der Einfluss von Salzen, wie  $KCl$ ,  $BaCl_2$  und  $K_2SO_4$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie oben festgestellt wurde, steigern diese Salze die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, ohne die Reaktionsordnung zu ändern.

Es ist daher augenscheinlich, dass sie die Länge der Reaktionskette nicht merklich ändern. Sie sind verantwortlich zu machen für die Erzeugung einer grossen Zahl von Reaktionszentren pro Zeiteinheit. Die Zahl der Reaktionen, die bei Abwesenheit eines Salzes pro Zeiteinheit in Gang gesetzt werden, ist

$$N = k_2 K_1 [Br_2 \text{ aktiv}] [A^-].$$

Es gibt zwei mögliche Wege, auf denen eine Zunahme des Wertes von  $N$  zustande kommen kann: 1. Es kann die Aktivität des Anions zunehmen und 2., es kann die Zahl der aktiven Brommoleküle, die in der Zeiteinheit erzeugt werden, zunehmen.

DAWSON und LOWSON<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass die Aktivitäten mancher organischer Säuren durch die Zugabe von  $NaCl$  vergrössert werden. Einige Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt worden sind, haben diese Ansicht stützen können. Es ist gefunden worden, dass die Zugabe von normalem Kaliumchlorid zu  $\frac{1}{100}$  norm. Phenylmilchsäure die Aktivität der Wasserstoffionen um etwa 50% erhöht. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei unseren Experimenten bemerkt wurde, ist indessen von einer anderen Grössenordnung. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, dass ein Brommolekül durch den Zusammenstoss mit den Salzionen, wie  $KCl$ ,  $BaCl_2$  usw., während des Stossvorgangs aktiviert werden kann. Hiernach ist die Konzentration an aktiven Brommolekülen, die für die Erzeugung einer Reaktionskette verantwortlich zu machen sind, gegeben durch

$$K_1 [Br_2][1 + k'C].$$

wo  $C$  die Aktivität des zugefügten Salzes bedeutet. Die Geschwindigkeitskonstante wird also in dem Verhältnis  $\frac{(1 + k'C)}{1}$  zunehmen.

Tabelle 12.  $HBr$ : 0.024 mol.  $Br_2$ : 0.00204 mol.  
Phenylmilchsäure: 0.046 mol. Temperatur:  $35^\circ C$ .

Konzentration von $KCl$	Aktivität von $KCl$	$k$ (beobachtet)	$\frac{k_{\text{beob.}}}{(1 + k'C)}$
0	—	0.0036	0.0036
0.052 mol.	0.0437	0.00642	0.0036
0.104 "	0.0826	0.00899	0.00367
0.156 "	0.12	0.0118	0.00373

Die letzte Spalte in obiger Tabelle zeigt deutlich, dass in allen Fällen eine ziemlich gute Konstanz erhalten wurde. Der Wert von  $k'$  ist dabei zu 18 angenommen worden.

1) DAWSON und LOWSON, J. chem. Soc. London **1929**, 1217.

Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität.

24. Dezember 1929.

# Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxysäuren.

## II. Die photochemische Reaktion.

Von

R. M. Purkayastha und J. C. Ghosh.

(Eingegangen am 14. 1. 30.)

Es wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht von der Säure- bzw. Bromkonzentration sowie von der Lichtintensität untersucht, die Quantenausbeute ermittelt und zum Schluss ein entsprechender Reaktionsmechanismus entwickelt. — Licht- und Dunkelreaktion unterscheiden sich anscheinend nur dadurch, dass für den Eintritt einer Kettenreaktion im Dunkeln die aktiven Brommoleküle, dagegen für den Eintritt einer Kettenreaktion im Licht die Bromatome in erster Linie verantwortlich zu machen sind.

Die Dunkelreaktion und die Lichtreaktion haben viele Züge miteinander gemein. Es scheint uns, dass der einzige Unterschied nur in folgendem besteht: Während die aktiven Brommoleküle für den Eintritt einer Kettenreaktion im Dunkeln verantwortlich sind, sind die Bromatome zum überwiegenden Teil verantwortlich für den Eintritt der Kettenreaktion im Licht.

Über die Natur der Reaktion im Licht können die folgenden allgemeinen Schlüsse gezogen werden. Es ist augenscheinlich, dass sie in mancher Hinsicht jenen Schlüssen analog sein werden, die für die Dunkelreaktion gelten. Alle Reaktionen sind im blauen Licht ausgeführt worden, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird.

### A.

Bei Anwesenheit eines Überschusses von organischer Säure ist die photochemische Reaktion in bezug auf das Brom unimolekular.

Tabelle 1.

Milchsäure: 0.363 mol.  $Br_2$ : 0.01128 mol. Temperatur: 28.5° C.

$t$ (in Minuten) . . . . .	0	40	65	72	80	90	100
$(a-x)$ . . . . .	13.7	11.0	9.0	7.6	6.1	4.75	3.55
$k_1$ . . . . .	Induktionsperiode		0.0105	0.0113	0.0111	0.0117	

Tabelle 2.

Mandelsäure: 0.31 mol.  $Br_2$ : 0.0114 mol. Temperatur: 30° C.

$t$ (in Minuten) . . . . .	0	20	30	35	40	45	50
$(a-x)$ . . . . .	15.0	12.1	8.5	5.85	4.1	2.75	1.7
$k_1$ . . . . .	Induktionsperiode		0.0324	0.0317	0.0327	0.0341	

Tabelle 3.

Phenylmilchsäure: 0.08 mol.  $Br_2$ : 0.0056 mol. Temperatur: 16° C.

<i>t</i> (in Minuten) . . . . .	0	10	20	30	37	51
<i>a-x</i> . . . . .	8.15	7.6	6.8	4.8	3.9	2.65

## B.

Die Geschwindigkeitskonstante dieser unimolekularen Reaktion ist der Konzentration der im Überschuss vorhandenen organischen Säure proportional.

Tabelle 4.

Temp. in °C	Konzentration des $Br_2$	Konzentration der Säure	$k_1$	Verhältnis der Säurekon- zentrationen	Verhältnis der Geschwindig- keitskonstanten
Milchsäure					
28.5	0.0226 mol.	0.533 mol.	0.00607		
28.5	0.0226 "	0.363 "	0.00435	1.47	1.35
28.5	0.0118 "	0.533 "	0.0144		
28.5	0.0113 "	0.363 "	0.0111	1.47	1.3
Mandelsäure					
30	0.0232 mol.	0.31 mol.	0.0136		
30	0.0232 "	0.465 "	0.019	1.5	1.4
Phenylmilchsäure					
16	0.0056 mol.	0.08 mol.	0.0132		
16	0.00556 "	0.05 "	0.0095	1.6	1.4

## C.

Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante nimmt ab, wenn die Bromanfangskonzentration zunimmt.

Tabelle 5.

Temp. in °C	Konzentration der Säure	Konzentration des Broms	$k_1$	Verhältnis der Bromkon- zentration	Reziprokes Verhältnis der Geschw.-Konst.
Milchsäure					
28.5	0.363 mol.	0.0226 mol.	0.00435		
28.5	0.363 "	0.01128 "	0.0111	{}	2.5
Mandelsäure					
30	0.31 mol.	0.0232 mol.	0.0136		
30	0.31 "	0.0114 "	0.0327	{}	2.03
Phenylmilchsäure					
16	0.08 mol.	0.0085 mol.	0.0078		
16	0.08 "	0.0056 "	0.0132	{}	1.5
					1.75

## D.

Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante variiert mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität.

Tabelle 6.

Temp. in °C	Konzentration der Säure	Konzentration des Broms	$k_1$	Verhältnis der Geschwindig- keitskonstanten	Verhältnis der Quadratwurzel- n der Intensität
Milchsäure					
22	0.046 mol.	0.0188 mol.	0.0167	1.46	1.6
22	0.046 ..	0.0186 ..	0.0245		
Citronensäure					
22	0.0253 mol.	0.011 mol.	0.00283	1.45	1.5
22	0.0253 ..	0.0112 ..	0.0041		
Mandelsäure					
30	0.31 mol.	0.0232 mol.	0.0086	1.6	1.4
30	0.31 ..	0.0232 ..	0.0136		
30	0.31 ..	0.0114 ..	0.023		
30	0.31 ..	0.0114 ..	0.0327		

## E.

Die Quantenausbeute der Reaktionen im blauen Licht ist sehr gross.

Tabelle 7.

Blaues Licht von der mittleren Weglänge  $470 \mu\mu$ .

Temperatur in °C	Aufängliche Säure- konzentration	Aufängliche Brom- konzentration	Ungesetzte Brommenge in Grammol	Gebrachte Zeit in Minuten	Zahl der absor- bierten Quanten	Zahl der unge- setzten Mole	Zahl der Mole Zahl d. Quanten
Milchsäure							
22	0.46 mol.	0.0188 mol.	0.0022	5	$2.37 \cdot 10^{14}$	$44.7 \cdot 10^{14}$	19
Mandelsäure							
22	0.265 mol.	0.0152 mol.	0.0019	5	$2.25 \cdot 10^{14}$	$38.6 \cdot 10^{14}$	17
Phenylmilchsäure							
16	0.08 mol.	0.056 mol.	0.00655	5	$0.635 \cdot 10^{14}$	$13.32 \cdot 10^{14}$	21

Für die Berechnung der Quantenausbeute ist die Brommenge in Betracht gezogen worden, die in einem gewissen Zeitraum nach der Induktionsperiode verschwand.

## F.

Bei Anwesenheit von Kaliumbromid und eines Überschusses an organischer Säure ändert sich die Reaktionsordnung. Die Reaktion wird nullmolekular. Aber hier variieren die Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls mit der Quadratwurzel der Lichtintensität.

Tabelle 8. Mandelsäure: 0·25 mol.  $Br_2$ : 0·0148 mol.

Kaliumbromid: 0·15 mol. Temperatur: 29·5° C.

$t$ (in Minuten)	0	25	60	100	140
$(a-x)$ . . . . .	7·4	6·7	5·75	4·65	3·55
$x$ . . . . .	—	0·028	0·027	0·0275	0·0275
$t$ . . . . .	—				

Tabelle 9. Milchsäure: 0·54 mol.  $Br_2$ : 0·0154 mol.

Kaliumbromid: 0·1 mol. Temperatur: 29·5° C.

$t$ (in Minuten) . . .	0	15	40	60	90
$(a-x)$ . . . . .	7·7	6·9	5·55	4·45	2·95
$\frac{x}{t}$ . . . . .	—	0·053	0·054	0·055	0·050

## G.

Je grösser die Konzentration des Kaliumbromids ist, um so kleiner wird der Wert der nullmolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 10.

Weisses Licht. Mandelsäure: 0·385 mol. Temperatur: 32° C.

$Br_2$ -Konzentration	$KBr$ -Konzentration	$\frac{x}{t}$
0·0134 mol.	0·115 mol.	0·23
0·0134 " "	0·231 " "	0·132
0·0134 " "	0·461 " "	0·085

## H.

Sogar bei Anwesenheit von  $KBr$  ist die Quantenausbeute der Reaktion viel grösser als Eins (s. Tab. 11).

Aus Tabelle 7 ersieht man, dass bei 22° C die Quantenausbeute für 0·265 mol. Mandelsäure und 0·0152 mol. Brom gleich 17 und für 0·46 mol. Milchsäure sowie 0·0188 mol. Brom gleich 19 ist. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist sowohl bei Anwesenheit von  $KBr$ , als auch bei dessen Abwesenheit zwischen 1·7 und 1·8 gefunden worden; dabei hat sich die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum nahezu

proportional der Konzentration der reagierenden Säuren und nahezu umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Broms ergeben. Eine Berechnung auf der Basis dieser Tatsachen bzw. Werte zeigt, dass für 0·25 mol. Mandelsäure und 0·0152 mol. Brom bei 29·5° C die Quantenausbeute nahezu 23 und im Falle von 0·54 mol. Milchsäure sowie 0·0154 mol. Brom nahezu 35 beträgt. Unter denselben Bedingungen belaufen sich bei Anwesenheit von Bromid die Quantenausbeuten im Falle der Mandelsäure bzw. der Milchsäure auf 2·5 und 4·5.

Tabelle 11.

Blaues Licht von der mittleren Wellenlänge 470  $\mu\mu$ .

Temperatur in °C	Anfängliche Säure- konzentration	Anfängliche Brom- konzentration	In 1 Minute umgesetzte Brommenge in Grammol	$KBr$ - Konzentration	Zahl der absor- bierten Quanten	Zahl der um- gesetzten Mole	Zahl d. Quanten Zahl der Mole
Milchsäure							
29·5	0·54 mol.	0·0267 mol.	$9 \cdot 10^{-5}$	0·167	$2 \cdot 73 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 17 \cdot 10^{14}$	3·3
29·5	0·54 „	0·0154 „	$10 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$	0·10	$2 \cdot 47 \cdot 10^{14}$	$10 \cdot 98 \cdot 10^{14}$	4·5
Mandelsäure							
29·5	0·25 mol.	0·0156 mol.	$7 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$	0·0833	$2 \cdot 49 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 5 \cdot 10^{14}$	3·0
29·5	0·25 „	0·00865 „	$8 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$	0·05	$2 \cdot 28 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 74 \cdot 10^{14}$	3·8

Es scheint, dass alle diese komplexen Eigenschaften der Reaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren im blauen Licht erklärt werden können, wenn wir den folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:

Der erste Schritt bei der Reaktion ist offenbar die Anregung der Brommoleküle durch Lichtabsorption. Die Untersuchungen von BODENSTEIN, BERTHOUD und die verschiedenen Untersuchungen über Photobromierung, die in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind, zeigen, dass man das Bromatom für die Einleitung der photochemischen Reaktion verantwortlich zu machen hat. Diese Hypothese ist durch die Arbeiten von FRANCK bestätigt worden, der gezeigt hat, dass ein Lichtquant von einer kürzeren Wellenlänge, als der Bandengrenze des Broms entspricht (5200 Å), das Brommolekül in ein normales Atom und in ein metastabiles Atom zerlegt. Wir werden nun annehmen, dass die gesamte Energie des von dem reagierenden System absorbierten blauen Lichts bei dieser Zerlegung verbraucht

wird. Wir wollen dann die verschiedenen Phasen durchgehen, die das aktive Bromatom durchläuft. Zunächst mögen sich zwei Bromatome verbinden, um wieder ein Brommolekül zu ergeben. Wenn die Geschwindigkeit dieser Rekombination viel grösser als die Geschwindigkeiten der anderen Reaktionen ist, für die man das Bromatom verantwortlich zu machen hat, dann ist die Konzentration der Bromatome

$$\cdot [Br] = \sqrt{V k I}, \quad (1)$$

wo  $I$  die Intensität der absorbierten Lichtenergie ist. Für blaues Licht ist die Intensität der eingestrahlten Energie, die von dem Brom absorbiert wird, gleich der gesamten einfallenden Energie. Dieser Punkt ist eingehend erörtert in einer Arbeit von GHOSH und PURKAYASTHA<sup>1)</sup>, wo gezeigt wurde, dass für blaues Licht die Änderung der Lichtmenge, die während des Reaktionsprozesses absorbiert wird, vernachlässigt werden kann, wenn die Endkonzentration des Broms auf ein Viertel des Anfangswertes sinkt.

Die Zahl von Reaktionen, die pro Sekunde eingeleitet werden, ist proportional der Konzentration der Bromatome und der Anionen der organischen Säure. Die Länge der Kette muss bei einer photo-chemischen Reaktion identisch sein mit derjenigen bei einer Dunkelreaktion unter ähnlichen Bedingungen. Hiernach haben wir bei Abwesenheit von  $Br^-$ , das als kräftiges Hemmnis wirkt,

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = V k I [A^-] \frac{k_a [Br_2]}{[Br_2]_{\text{anfängl.}}^2 + k_c}, \quad (2)$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist in bezug auf das Brom unimolekular. Die Geschwindigkeitskonstante sollte mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und umgekehrt mit irgendeiner Potenz der anfänglichen Bromkonzentration variieren. Diese Schlüsse sind tatsächlich experimentell bestätigt (siehe die Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6).

Bei der Anwesenheit von Kaliumbromid ist die Kettenlänge sehr erheblich verkürzt und unabhängig von der Bromkonzentration. Hier haben wir

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = V k I [A^-] \frac{k_a [Br_2] + k_d [Br_3]}{k_d [Br_3]} = V k I [A^-] \left[ \frac{k_a k_e}{k_d Br^-} + 1 \right], \quad (3)$$

wo

$$K_e = \frac{[Br^-][Br_2]}{[Br_3]};$$

also

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = V k I \cdot [A^-] \cdot \left[ \frac{k'}{Br^-} + 1 \right]. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> J. Ind. Chem. Soc. 4, 421. 1927.

D. h.: die Reaktion ist nullmolekular, wobei die Geschwindigkeitskonstante mit der Quadratwurzel der einfallenden Lichtintensität variiert und mit zunehmender Konzentration von  $Br^-$  gemäss Gleichung (4) kleiner wird (siehe die Tabellen 10, 12 und 13). Die Spalte 6 in den Tabellen 12 und 13 zeigt klar, dass das Verhältnis

$$\frac{x}{t} \left[ \frac{k'}{[Br^-]} + 1 \right] \cdot \sqrt{I}$$

immer eine recht gute Konstanz aufweist. Die Gültigkeit dieser Gleichung (4) ist daher durch experimentelle Daten bewiesen.

Tabelle 12. Blaues Licht.  $\lambda = 470 \mu\mu$ .  
Mandelsäure: 0.25 mol. Temperatur: 29.5° C.

Konzentration des $KBr$	Konzentration der $Br^-$	Gesamt-konzentration des $Br_2$	$\frac{x}{t}$	Absorbierte Energie in Hefner-kerzen	$\frac{x}{t} \left[ \frac{k'}{[Br^-]} + 1 \right] \cdot I$
0.5	0.042	0.00865	0.043	1.03	0.022
0.0833	0.068	0.0156	0.037	1.15	0.022
0.117	0.0928	0.0214	0.0325	1.2	0.021
0.15	0.116	0.0148	0.0256	1.16	0.018
0.1	0.08	0.0104	0.29	1.0	0.019
0.0833	0.068	0.0156	0.0183	0.273	0.022
0.05	0.042	0.00865	0.0205	0.25	0.021
0.05	0.042	0.00865	0.0122	0.105	0.019

Tabelle 13.  
Blaues Licht. Milchsäure: 0.54 mol. Temperatur: 29.5° C.

Konzentration des $KBr$	Konzentration der $Br^-$	Gesamt-konzentration des $Br_2$	$\frac{x}{t}$	Absorbierte Energie in Hefner-kerzen	$\frac{x}{t} \left[ \frac{k'}{[Br^-]} + 1 \right] \cdot I$
0.167	0.128	0.0267	0.045	1.26	0.0304
0.1	0.08	0.0154	0.054	1.14	0.0333
0.167	0.128	0.0258	0.0245	0.3	0.0333
0.1	0.08	0.0148	0.029	0.275	0.0357
0.1	0.08	0.0148	0.019	0.127	0.0364

Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität.

24. Dezember 1929.

# Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht.

Von

**Werner Kuhn und E. Knopf.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 30.)

Es werden für die optischen, photochemischen und optisch-aktiven Eigenschaften eines Stoffes Bedingungen angegeben, die hinreichen, damit eine Spaltung des Racemats mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht erfolgen kann. Es werden Beziehungen angegeben, aus denen das zu erwartende Ergebnis abgeschätzt werden kann. Ein Stoff, welcher die zu stellenden Anforderungen erfüllt, ist, wie eine eingehende Vorprüfung erweist, das *a*-Azidopropionsäuredimethylamid. Lösungen des Racemats in Hexan werden daraufhin mit rechts bzw. mit links zirkularem Licht zu je etwa 40 % photochemisch zersetzt. Das unverändert gebliebene, aus der Lösung isolierte Dimethylamid zeigt im 1-dm-Rohr eine Drehung von +0·78° im Falle der Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht, und eine Drehung von -1·04° nach Bestrahlung mit links zirkularem Licht. Es wird die mögliche biologische Bedeutung der Ergebnisse diskutiert.

Optisch aktive Stoffe können bekanntlich nach LE BEL und VAN 'T HOFF in zwei Formen, einer rechts drehenden und einer links drehenden Form existieren, die zueinander im Verhältnis der Spiegelbildisomerie stehen. Bei Synthese der Verbindungen aus den Elementen entstehen die beiden Formen in gleicher Menge, so dass man stets das inaktive Gemisch, sogenannte Racemate erhält. Eine Spaltung der Racemate kann unter Benutzung bereits vorhandener aktiver Stoffe nach verschiedenen Methoden bewirkt werden, wobei auch die biologischen Methoden eingerechnet seien, indem ja die sämtlichen Organismen optisch aktives Eiweiss usw. enthalten. Hiergegen ist eine getrennte Darstellung *in vitro* bisher nicht möglich gewesen.

Theoretisch steht die Möglichkeit einer Spaltung racemischer Stoffe mit Hilfe von zirkularem Licht schon seit mehr als 30 Jahren offen. Es hat nämlich COTTON im Jahre 1898 erstmals am Beispiel<sup>1)</sup> der alkalischen Lösungen von weinsaurem Kupfer und Chrom gezeigt, dass optisch aktive Stoffe in den Gebieten selektiver Absorption ein ungleiches Absorptionsvermögen für rechts bzw. links zirkulare Licht

1) A. COTTON, Ann. Chim. et Physique 8, 360. 1896.

aufweisen (Zirkulardichroismus). Wenn die eine Form rechts zirkuläres Licht stärker absorbiert, so bevorzugt das Spiegelbild das links zirkulare Licht.

Es müsste aus diesem Grunde möglich sein, durch Bestrahlung von Racematen mit zirkularem Licht z. B. die eine der beiden Formen stärker zu zerstören, und auf diese Weise eine relative Anreicherung des Antipoden zu erreichen. Die Konsequenz ist von COTTON selber schon gezogen worden; er selber und später viele andere Autoren, namentlich BYK<sup>1)</sup> und BREDIG<sup>2)</sup> haben die Racemate verschiedenster Stoffe einer Bestrahlung mit zirkularem Licht unterworfen, ohne indessen eine Drehung bei den entstehenden Produkten zu beobachten.

Eine bemerkenswerte Erscheinung ist im Jahre 1925 beobachtet worden durch H. ZOCHER<sup>3)</sup>, welcher feststellte, dass Schichten von festem Halogensilber bei Bestrahlung mit zirkularem Licht die Eigenschaft erhalten, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen. Hier handelt es sich um eine Beeinflussung der Form der ausgeschiedenen Silberteilchen durch die Wirkung des Lichts (WEIGERT-Effekt). Von der Spaltung eines Racemats kann man wohl hier nicht sprechen, denn festes Halogensilber ist kein Gemisch zweier spiegelbildlicher Verbindungen. Dasselbe Substrat zeigt die gewöhnliche oder lineare Doppelbrechung, wenn es mit linear polarisiertem Licht bestrahlt wird.

Trotz jener negativ verlaufenen Spaltungsversuche sind hier in den letzten Jahren solche Arbeiten wieder aufgenommen worden. Schon vor einem Jahre konnte (in Gemeinschaft mit Dr. E. BRAUN) über ein positives Ergebnis an  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester berichtet werden<sup>4)</sup>. Über diese Versuche werden einige Einzelheiten in der vorliegenden Mitteilung nachgetragen werden.

Zuerst sollen die allgemeinen Voraussetzungen für die Möglichkeit einer Spaltung durch Licht und die Ausmasse der zu erwartenden Spaltung diskutiert werden. Hierauf werden die Gründe dargelegt, die dazu geführt haben, nach dem  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester namentlich das  $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid als Versuchsstoff zu wählen. Endlich sollen die Versuche beschrieben und zum

<sup>1)</sup> A. BYK, Z. physikal. Ch. **49**, 641. 1904.    <sup>2)</sup> G. BREDIG, Z. angew. Ch. **36**, 456. 1923.    <sup>3)</sup> H. ZOCHER, Ber. Berl. Akad. **1925**, 426.    <sup>4)</sup> W. KUHN und E. BRAUN, Naturw. **17**, 227. 1929. Vgl. auch W. KUHN, Z. angew. Ch. **42**, 296, 828. 1929.

Schluss deren Bedeutung namentlich in biologischer Hinsicht besprochen werden.

Es wird sich zeigen, und es ist zu betonen, dass ein grosser und wesentlicher Teil der benutzten Voraussetzungen das Ergebnis teils veröffentlichter, teils in Veröffentlichung begriffener Arbeiten ist, die zusammen mit Prof. K. FREUDENBERG und Dr. E. BRAUN durchgeführt wurden, und welche die Frage nach chemischem Bau und optischem Drehungsvermögen im allgemeinen zum Gegenstand haben. Die Arbeit ist also ein Teilergebnis von Untersuchungen, die im Herbst 1927 begonnen worden sind auf die Anregung von Prof. FREUDENBERG, das Problem in beständigem Kontakt und gegenseitiger Ergänzung gemeinsam von der chemischen und der physikalisch-optischen Seite zu behandeln.

### Die Grössenordnung des zu erwartenden Effekts.

Um die Grösse des zu erwartenden Effekts abzuschätzen, sollen die nachfolgenden Voraussetzungen gemacht werden:

a) Betreffend die optischen Eigenschaften der Moleküle: Die rechts drehende (+)-Form habe für links zirkulares bzw. für rechts zirkulare Licht in einem bestimmten Spektralbereich (Absorptionsbande) den Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_l^-$  und  $\varepsilon_r^-$ . Die (-) drehende Form hat die Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_l^+$  und  $\varepsilon_r^+$ , wobei

$$\varepsilon_l^+ = \varepsilon_r^- \quad \text{und} \quad \varepsilon_r^+ = \varepsilon_l^- \quad (I)$$

Falls die optische Drehung im wesentlichen von der in Frage stehenden Bande herrührt und die Beobachtung der Drehung auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande erfolgt, so hat man nach einer Regel von NATANSON<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon_l^+ > \varepsilon_r^+; \quad \varepsilon_r^- > \varepsilon_l^- \quad (2)$$

Die (+) drehende Form bevorzugt links zirkulare Licht, die (-) drehende Form rechts zirkulare Licht. Der Grund hierfür liegt darin, dass einem grösseren Absorptionskoeffizienten auch ein grösserer Brechungsexponent auf der langwelligen Seite der Bande entspricht:  $n_l^- > n_r^-$  (der stärker absorbierte Strahl wird stärker gebrochen), so dass wegen  $v = \frac{c}{n}$  die Geschwindigkeit  $v_r^- > v_l^-$  ist. Die rechts drehende Substanz ist diejenige, in welcher der rechts zirkulare Strahl rascher läuft, weniger zurückgehalten

<sup>1)</sup> L. NATANSON, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1908, 764. 1909, 25.

und weniger absorbiert wird als der links zirkulare Strahl<sup>1)</sup>.

Wir können voraussetzen, dass innerhalb der betrachteten Absorptionsbande näherungsweise gilt<sup>2)</sup>:

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_l^+ - \varepsilon_r^+}{\varepsilon} = g = \text{const}, \quad (3)$$

wobei  $\varepsilon$  den Mittelwert  $\frac{\varepsilon_l^+ + \varepsilon_r^+}{2}$  oder den Absorptionskoeffizienten des Racemats bedeutet. Die Grösse  $g$  oder den relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten bezeichnen wir als Anisotropiefaktor. Auf seine anschauliche Bedeutung<sup>3)</sup> brauchen wir hier nicht einzugehen. Offenbar ist:

$$\varepsilon_l^+ = \varepsilon_r^- = \varepsilon + \frac{\delta}{2} \quad \text{und} \quad \varepsilon_l^- = \varepsilon_r^+ = \varepsilon - \frac{\delta}{2}. \quad (4)$$

b) Voraussetzungen betreffend die photochemischen Vorgänge: Wenn wir ein Racemat bestrahlen, so sind zunächst die Konzentrationen der (+)- und (-)-Form einander gleich:  $c_0^+ = c_0^-$ . Im Laufe der Reaktion werden sie sich ändern und mit  $c^+$  und  $c^-$  bezeichnet werden.

Wenn wir die Energiemenge  $J_r$  von rechts zirkularem Licht pro Zeiteinheit durch die Substanz absorbieren lassen, so sei der durch die (+)-, bzw. durch die (-)-Form absorbierte Anteil:

$$J_r^+ = J_r \frac{\varepsilon_r^+ c^+}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-} \quad \text{bzw.} \quad J_r^- = J_r \frac{\varepsilon_r^- c^-}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}. \quad (5)$$

Die Beziehung fordert, dass die Absorption des Lichts durch die beiden Formen sich gegenseitig nicht stört, dass also beispielsweise Doppelmoleküle aus je einem (+) und einem (-) drehenden Molekül nicht vorkommen<sup>4)</sup>. Um diese Möglichkeit herabzusetzen, haben wir unsere Versuche in Alkohol bzw. in verdünnter Hexanolösung vorgenommen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. KUHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 193. 1930, wo das Zustandekommen der Drehung an Hand von Figuren (1a, b, c und 2a, b, c) anschaulich gemacht ist. <sup>2)</sup> W. KUHN, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 14. 1929, insbesondere S. 28.

<sup>3)</sup> W. KUHN, loc. cit. und besonders Trans. Farad. Soc. **1930** (im Erscheinen).

<sup>4)</sup> Eine Komplikation dieser Art liegt wahrscheinlich vor bei den bisher wohl am meisten für Spaltungsversuche verwendeten alkalischen Kupfertartratlösungen. Sie gibt sich dadurch zu erkennen, dass Lösungen, die mit aktivem Tartrat bzw. mit Racemat hergestellt sind, nach COTTON (loc. cit.) schon visuell verschieden gefärbt sind.

Wir machen die weitere Annahme, dass eine und nur eine, und zwar die absorbierende Moleköl selbst nach Absorption eines Lichtquants  $h\nu$  sich zersetzt. In diesem Falle folgt aus (5):

$$-\frac{dc^+}{dz} = kJ_r \frac{\varepsilon_r^+ c^+}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-} \quad \text{und} \quad -\frac{dc^-}{dz} = kJ_r \frac{\varepsilon_r^- c^-}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}, \quad (6)$$

wobei die Konstante  $k = \frac{1}{h\nu \cdot V}$  gesetzt ist und  $V$  das Gesamtvolumen der Lösung bedeutet, fortwährende Rühring während des Versuchs vorausgesetzt. Im Anfang des Versuchs ist  $c^- = c^+$ , aber  $\varepsilon_r^- > \varepsilon_r^+$ ; d. h. bei Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht wird die  $(-)$ -drehende Komponente stärker zersetzt. Man erhält kein Racemat mehr, sondern ein Gemisch, das die rechts drehende Komponente im Überschuss enthält und infolgedessen rechts dreht.

Für das quantitative Ausmass der zu erwartenden Spaltung ist die angenommene Gültigkeit des EINSTEINSchen Äquivalentgesetzes wichtig. Es gibt sehr viele sogenannte Kettenreaktionen, wo nach Absorption eines Lichtquants ein Moleköl sich zunächst zersetzt, die eingestrahlte und eventuell weiter freierwerdende Energie aber dazu verwendet, um andere Moleküle zum Zerfall zu bringen. Wenn aber nach Absorption eines Lichtquants durch ein  $(-)$ -Moleköl noch weitere, z. B. 50  $(+)$ - und 50  $(-)$ -Moleküle mit zersetzt werden, so ist offenbar die pro umgesetzte Substanzmenge erreichte Anreicherung der  $(+)$ -Modifikation erheblich geringer, als wenn nur das eine, zunächst getroffene  $(-)$ -Moleköl reagierte. Aus diesem Grunde haben wir beim Azidopropionsäuredimethylamid die Gültigkeit des EINSTEINSchen Gesetzes vor Inangriffnahme der zirkularen Bestrahlung durch besondere Versuche festgestellt.

Um einen quantitativen Ausdruck für die zu erwartende Anreicherung der  $(+)$ -Komponente zu erhalten, müssen die Beziehungen (6) integriert werden. Es ist hierfür praktisch, anstatt  $z$  eine neue

Variable  $t$  einzuführen, wobei  $dt = dz \frac{k J_r}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}$ , also

$$t = \int_0^z \frac{k J_r}{\varepsilon_r^+ c^- + \varepsilon_r^- c^+} dz.$$

Da der Nenner des Integrals stets positiv ist, ist  $t$  eine mit der Zeit  $z$  stetig wachsende Funktion. Sie vertritt die Zeit in den folgenden Beziehungen.  $t = 0$  entspricht  $z = 0$  und  $t = \infty$  entspricht  $z = \infty$ .

Es wird jetzt anstatt (6):

$$\frac{dc^-}{dt} = -\varepsilon_r^- c^- = -c^- \left( \varepsilon + \frac{\delta}{2} \right),$$

$$\frac{dc^+}{dt} = -\varepsilon_r^+ c^+ = -c^+ \left( \varepsilon - \frac{\delta}{2} \right).$$

Die Integration ergibt:

$$c^- = c_0^- e^{-\left(\varepsilon + \frac{\delta}{2}\right)t},$$

$$c^+ = c_0^+ e^{-\left(\varepsilon - \frac{\delta}{2}\right)t},$$

$$c^+ - c^- = c_0^+ e^{-\varepsilon t} \left( e^{\frac{\delta}{2}t} - e^{-\frac{\delta}{2}t} \right),$$

$$c^+ + c^- = c_0^+ e^{-\varepsilon t} \left( e^{\frac{\delta}{2}t} + e^{-\frac{\delta}{2}t} \right).$$

Wir haben also, mit  $\delta = g\varepsilon$ :

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t} \operatorname{Sin} \frac{\delta}{2} t = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t} \operatorname{Sin} \frac{g}{2} \varepsilon t. \quad (7)$$

$$c^+ + c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t} \operatorname{Cos} \frac{\delta}{2} t = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t} \operatorname{Cos} \frac{g}{2} \varepsilon t. \quad (8)$$

$$\frac{c^+ - c^-}{c^+ + c^-} = \operatorname{Tg} \frac{\delta}{2} t = \operatorname{Tg} \frac{g}{2} \varepsilon t. \quad (9)$$

Die Zeichen  $\operatorname{Sin}$ ,  $\operatorname{Cos}$  und  $\operatorname{Tg}$  bedeuten die Funktionen Hyperbelinus, Hyperbelcosinus und Hyperbeltangens.

Es ist offenbar  $c^+ + c^-$  die Gesamtmenge an Substanz, die zur „Zeit“  $t$  noch nicht zersetzt worden ist,  $c^+ - c^-$  der zur Zeit  $t$  ange- sammelte Überschuss von (+)-Molekülen über die (-)-Moleküle, und die Beziehung (9) gibt die relative optische Reinheit der im selben Zeitpunkt noch vorhandenen Substanz [deren Menge aus (8) zu berechnen ist].

Auf die Frage nach der erreichbaren optischen Reinheit werden wir bei Besprechung der biologischen Bedeutung der Versuche zurückkommen. Zunächst befassen wir uns mit der aus (7) zu berechnenden Anreicherung der (+)-Moleküle über die (-)-Moleküle, denn diese Grösse ist massgebend für den Drehungswinkel, den wir beobachten, wenn wir zu einem bestimmten Zeitpunkt den Bestrahlungsversuch abbrechen und die gesamte übriggebliebene Substanz in den Polarisationsapparat bringen.

Falls wir in einem Bestrahlungsversuch etwa 50 bis 70 % der ein- gebrachten Substanz zersetzen, so wird nach (8) die Grösse  $\varepsilon t$  von der

Grössenordnung Eins; da  $g$  eine kleine Grösse, etwa 0·02 bis 0·03 ist, so wird das Argument  $\frac{g}{2} \cdot \varepsilon t$  der Funktionen  $\text{Sin}$  und  $\text{Cos}$  in (7) und (8) sehr klein und wir können uns mit dem ersten Glied der Reihenentwicklung dieser Funktionen begnügen. Wir haben dann:

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t} \frac{g}{2} \varepsilon t; \quad c^+ + c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}.$$

Es ist offenbar  $\frac{c^+ + c^-}{2c_0^+} = e^{-\varepsilon t}$  der Bruchteil der zur Zeit  $t$  noch von der ursprünglichen Substanz vorhandene unzersetzte Anteil oder  $\alpha = 1 - e^{-\varepsilon t}$  der zum selben Zeitpunkt zersetzte Anteil. Man findet also:

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ \cdot \frac{g}{2} (1 - \alpha) \ln \frac{1}{1 - \alpha}; \quad \gamma = \Gamma \frac{g}{2} (1 - \alpha) \ln \frac{1}{1 - \alpha}. \quad (10)$$

Dies bedeutet: Die Drehung  $\gamma = (c^+ - c^-)[M]$ , die man erhält, wenn der Versuch bei einem Zersetzungsgang  $\alpha$  abgebrochen wird, ist gleich der Drehung  $\Gamma = 2c_0^+[M]$ , die die gesamte beim Versuch verwendete Substanzmenge ( $2c_0^+$ ) zeigen würde, wenn sie aus lauter (+)-Molekülen bestände, multipliziert mit

$$\frac{g}{2} (1 - \alpha) \ln \frac{1}{1 - \alpha}.$$

In der folgenden Zusammenstellung sind einige Werte von

$$\frac{1 - \alpha}{2} \ln \frac{1}{1 - \alpha}$$

zusammengestellt. Demnach ist der zu erwartende Drehungswinkel  $\gamma$ , wenn der Zersetzungsgang beträgt:

$\alpha =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90 %
$\gamma = g \cdot \Gamma \cdot 0.045$	0.089	0.122	0.153	0.173	0.183	0.181	0.161	0.115	

Das Maximum der Aktivität liegt bei einer Zersetzung von 63·2% mit einer Drehung  $\gamma = g\Gamma \cdot 0.184$ . In günstigen Fällen findet man Absorptionsbanden, für die  $g$  etwa gleich 0·02 ist und hat dann  $\gamma_{\max} = \Gamma \cdot 0.0037$ . D. h.: Wenn ich für meinen Versuch eine Lösung verwende, die, wenn sie mit reiner aktiver Substanz gemacht wäre, 1° Drehung ergeben würde, so darf ich beim Bestrahlungsversuch mit dem Racemat eine Drehung von 3·7 Tausendstel Graden im Optimum erwarten. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, die Drehungsablesungen unter Bedingungen und bei Substanzen vorzunehmen, die im rein aktiven Zustand einen möglichst grossen Wert von  $\Gamma$  ergeben

würden. Man untersucht Substanzen, die im Sichtbaren ein starkes spezifisches Drehungsvermögen haben, aber erst im Ultravioletten absorbieren und somit in grösserer Schichtdicke untersucht werden können.

#### Ergänzende Bemerkungen betreffend die Versuche mit $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester.

Die Versuche mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, über die schon vor einem Jahre in kürzeren Mitteilungen berichtet wurde<sup>1)</sup>, sind, wie erwähnt, zusammen von W. KUHN und E. BRAUN durchgeführt worden. Die Versuchsaufstellung entsprach genau der Fig. 2 dieser Mitteilung, nur waren die Reaktionsgefässe kleiner und abgeschmolzen, weil bei diesen Versuchen keine Gasentwicklung auftritt. Als Lichtquelle diente ein Funke zwischen *Mg*-Elektroden. Das Licht wurde durch 1 mm einer 5%igen Lösung von Benzol in Eisessig filtriert. Die einzige in der Lösung zur Absorption gelangende Strahlung war also die bei 2800 Å eng zusammenliegende Gruppe von *Mg*-Linien. Wie loc. cit. beschrieben, wurde die Bestrahlung bis zu einem Umsatz von etwa 50 % fortgesetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf Drehung untersucht. Die grössten Drehungen, die im 1 dm-Mikrorohr gefunden wurden, betrugen  $+0\cdot05^\circ$  und  $-0\cdot05^\circ$ , und zwar drehte, wie theoretisch zu erwarten war, die mit rechts zirkularem Licht bestrahlte Lösung nach rechts und umgekehrt. Die Versuche waren zwar reproduzierbar, aber die Effekte konnten nicht verstärkt werden. Ausserdem war die Drehung der Konzentrate nicht haltbar; sie ging im Laufe weniger Stunden auf Null zurück. Der Chemismus der Lichtreaktion war ebenfalls undurchsichtig und wahrscheinlich recht kompliziert. Beim Bestrahlen von aktiven Lösungen von Brompropionsäureäthylester ging nämlich das Drehungsvermögen zunächst zurück, wechselte das Vorzeichen, um erst viel später endgültig auf Null zu sinken. Aus der Molekel des Brompropionesters scheint also bei der Bestrahlung ein anderes wiederum aktives Molekül von entgegengesetztem Drehsinn zu entstehen, das seinerseits wieder lichtempfindlich ist. Diese Versuche wurden nicht mehr fortgesetzt, nachdem wir auf die möglicherweise bessere Eignung des Azidopropionsäuredimethylamids aufmerksam geworden waren.

<sup>1)</sup> W. KUHN und E. BRAUN, loc. cit.

**Wahl des Versuchsgegenstandes; Prüfung von  
 $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid  $CH_3HCN_3CON(CH_3)_2$ .**

Der Ester und das Dimethylamid von  $\alpha$ -Azidopropionsäure sind auf Vorschlag von Prof. K. FREUDENBERG in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Zunächst handelte es sich dabei um Messungen des Drehungsvermögens im Ultravioletten<sup>1)</sup> mit dem Ziel, die Konfigurationsbeziehungen zwischen Azido- und Brompropionsäure aufzuklären. Diese Drehungsmessungen sind von W. KUHN und dann gemeinschaftlich von W. KUHN und E. BRAUN durchgeführt worden. Die Drehungskurve des Dimethylamids erscheint demnächst als Beispiel in einer theoretischen Abhandlung<sup>2)</sup>; eine ausführliche Mitteilung und Diskussion der Messungen (gemeinsam mit E. BRAUN) ist in Vorbereitung, ebenso eine Arbeit gemeinsam mit K. FREUDENBERG, betreffend die Beziehungen zu den erwähnten Konfigurationsfragen.

Das Azidopropionsäuredimethylamid ( $CH_3HCN_3CON(CH_3)_2$ ) besitzt bei 2900 Å eine schwache Absorptionsbande ( $f \approx 10^{-2}$ ), welche der  $N_3$ -Gruppe zugehört, und welche eine starke Drehungsanomalie in den benachbarten Spektralgebieten erzeugt. Aus einem Vergleich dieser Drehungsanomalie mit der Stärke der Absorptionsbande lässt sich nach theoretischen Ansätzen der Anisotropiefaktor  $g$  der Bande berechnen<sup>3)</sup>. Es findet sich gleich 0·02 bis 0·03, d. h.: die Absorptionskoeffizienten der reinen aktiven Form sind im Bereich dieser Bande für links und rechts zirkulares Licht um 2 bis 3 % voneinander verschieden. Direkte Messungen des Zirkulardichroismus, die mit Hilfe eines von W. KUHN und E. BRAUN konstruierten Apparats (Veröffentlichung in Vorbereitung) ausgeführt worden sind, haben, soweit die Genauigkeit reicht, diesen Ansatz im Falle des Azidopropionsäuredimethylamids bestätigt. Aus theoretischen Gründen, die an anderer Stelle<sup>4)</sup> auseinandergesetzt sind, halten wir es für unwahrscheinlich, dass der Anisotropiefaktor 0·03 durch irgendeine andere einfache Substanz überboten wird. Wenn man hinzufügt, dass die Drehung der reinen aktiven Substanz im 1-dm-Rohr für gelbes  $Hg$ -Licht 198° beträgt, so erkennt man, dass zunächst zwei Bedingungen [Grösse von  $g$  und  $\Gamma$  in Formel (10)] bei unserer Substanz gut erfüllt sind. Sowohl mit Bezug auf die Grösse des Anisotropiefaktors, wie mit Bezug auf das Drehungsvermögen im Sichtbaren, würde der

<sup>1)</sup> W. KUHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727. 1929 (Methodik). <sup>2)</sup> Trans. Farad. Soc. **1930**. (Im Erscheinen.) <sup>3)</sup> Loc. cit. <sup>4)</sup> Loc. cit.

Ester viel ungünstiger für unsere Untersuchung gewesen sein als das Dimethylamid.

Um die Eignung des Dimethylamids für den Bestrahlungsversuch definitiv festzustellen, haben wir die Lichtreaktion sowohl nach der chemischen Seite wie nach der energetischen Seite hin untersucht. Da die Abnahme des Drehungsvermögens neben der auftretenden Gasentwicklung ein für die Verfolgung der Reaktion geeignetes Mittel ist, wurden diese Vorversuche mit teilweise aktivem Material (und unpolarisiertem Licht) durchgeführt.

Die Substanz wurde, zu 2·5 % in Hexan gelöst, in ein Quarzgefäß eingefüllt. Da Sauerstoff in Hexan etwa ebenso löslich ist wie in Wasser, wurde solcher durch Durchblasen eines Stromes von  $N_2$  ausgetrieben, worauf dann das Licht einer Quarzquecksilberlampe durch eine Kondensorlinse und eine Schicht (1 mm) flüssiges Benzol hindurch in der Substanz zur Absorption gebracht wurde. Die unter diesen Umständen von der Substanz absorbierte Strahlung bestand hauptsächlich aus den  $Hg$ -Linien: 2805 (20·3), 2900 (17·9), 2970 (32·7), 3030 (82·5) und besonders 3135 (213·0). Die in willkürliche Mass in Klammer hinzugefügten Angaben über die ungefähren Intensitäten der Linien stammen von REEVE und sind zitiert nach F. WEIGERT<sup>1)</sup>.

Es entwickelt sich Gas und an den Wänden des Gefäßes scheiden sich Kristalle und Tröpfchen eines farblosen, später gelb werdenden Öles aus. Eine Ausscheidung an der Vorderwand des Bestrahlungsgefäßes, welche die photochemische Reaktion zum Stillstand bringen würde, kann verhindert werden, wenn die Eintrittsstelle des Lichtstrahls etwa 20° wärmer als die übrigen Teile gehalten wird. Das entweichende Gas wurde durch Quecksilber hindurch in einem mit Kochsalzlösung gefüllten Eudiometer aufgefangen. Mitverdampftes Hexan wurde durch eine (etwa 1 cm dicke) auf die  $NaCl$ -Lösung gebrachte Schicht von Paraffinöl absorbiert. Die Volumabnahme des Gases beim Einbringen des Paraffinöles betrug jeweils etwa 11 %, entsprechend einem Partialdruck des Hexans bei Zimmertemperatur (15°) von etwa 100 mm  $Hg$ . Das so vom Hexan befreite Gas erweist sich als reiner Stickstoff, denn beim Durchleiten im  $CO_2$ -Strom durch ein mit  $Cu$  und  $CuO$  beschicktes Verbrennungsrohr und Wiederauffangen des Gases über  $KOH$  erhält man 99·5 % des Gases zurück.

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 292. 1927.

Die aus der Lösung in Prismen oder Blättern sich ausscheidenden Kristalle wurden nach dem Umkristallisieren charakterisiert durch Schmelzpunkt ( $F = 180^\circ$ ) und Elementaranalyse (C-, H- und N-Bestimmung). Das Endergebnis dieses Teils der Untersuchung (durch einen Mischschmelzpunkt bestätigt) lautet: die bei Bestrahlung von Azidopropionsäuredimethylamid in Hexan sich ausscheidenden Kristalle bestehen aus asymmetrischem Dimethylharnstoff ( $NH_2CON(CH_3)_2$ ).

Das Öl, das sich in ähnlicher Menge wie die Kristalle aus der Lösung ausscheidet, ist schwerer flüchtig als das Azidopropionsäuredimethylamid, enthält beispielsweise 26 % Stickstoff und erweist sich als optisch inaktiv. Eine genauere chemische Charakterisierung ist noch nicht gelungen. Es wäre denkbar, dass es sich um Äthylenharnstoffe oder um SCHIFFSche Basen handelt.

Der  $N_2$ -Entwicklung proportional nimmt das Drehungsvermögen der Lösung ab. Die Abnahme ist ziemlich genau in Übereinstimmung mit dem Ansatz, dass ein Molekül Azidopropionsäuredimethylamid bei der Zersetzung ein Molekül gasförmigen  $N_2$  abgibt, und dass die Zersetzungsprodukte inaktiv sind. Dies wird weiter durch die folgende Feststellung bestätigt: Wenn man das Hexan aus der Lösung abdestilliert, gehen keine aktiven Bestandteile über; aus dem zunächst verbleibenden Rest kann in einem zweischenkeligen Rohr, dessen einer Schenkel mit flüssiger Luft gekühlt wird, bei Zimmertemperatur im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mm Hg) ein offenbar unverändertes Dimethylamid abdestilliert werden; man erhält nämlich eine Substanz von angenähert richtigem  $N$ -Gehalt und angenähert vom Drehungsvermögen des ursprünglich verwendeten Dimethylamids.

Die folgende Zusammenstellung ergibt einen Überblick über die in einem bestimmten Versuch verwendete Substanzmenge, die beobachtete Gasentwicklung usw. Es wurden gelöst 0·87 g teilweise aktives Azidopropionsäuredimethylamid ( $\alpha_{1\text{ dm}} = -105\cdot3^\circ$ ) in  $35\text{ cm}^3$  Hexan. Drehungsvermögen der Lösung  $\alpha_{1\text{ dm}} = -2\cdot7^\circ$ . Bei der Bestrahlung wurden entwickelt  $85\cdot5\text{ cm}^3 N_2$  (reduziert auf  $0^\circ$  und 760 mm Hg); dies entspricht einer Zersetzung von 0·54 g Dimethylamid (1  $N_2/\text{Mol}$ ). Die verbleibende Drehung der Lösung ist  $\alpha_{1\text{ dm}} = -1\cdot0^\circ$  (anstatt, nach Obigem berechnet  $-1\cdot02^\circ$ ). Bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands der Hexanolösung wird ein Dimethylamid erhalten mit  $\alpha_{1\text{ dm}} = -85^\circ$  (statt  $-105^\circ$ ) und einem  $N_2$ -Gehalt von 36·11 (statt 39·4 %) (offenbar Verunreinigung des Dimethylamids mit stickstoffärmeren inaktiven Bestandteilen).

Es war noch möglich, dass nach Absorption eines Lichtquants eine Kettenreaktion in der Lösung einsetzte, so dass ein Teil der Zersetzung nicht durch das Licht, sondern durch Zusammenstoss der Moleküle mit Bruchstücken vorher zersetzer Teilchen bewirkt würde. Deshalb wurde die für die Zersetzung verbrauchte Lichtenergie gemessen.

In Fig. 1 bedeutet *Q* die Lichtquelle (Quarzlampe), *F* ein in etwa 15 cm Entfernung davon aufgestelltes Benzolfilter ( $d = 1 \text{ mm}$ ) und *B* eine direkt hinter *F* aufgestellte Blende; *S* ist die in einer Küvette aus geschmolzenem Quarz enthaltene Substanz in Hexanlösung (2·3%); plan geschliffene Ein- und Austrittsflächen für das Licht. *Th* ist eine unmittelbar hinter *S* befindliche, mit einer Hefnerlampe geeichte Thermosäule. Die in *S* zur Absorption gelangende Energiemenge ergibt sich aus der Differenz der Ausschläge eines an *Th* angeschlossenen Galvanometers, die man beobachtet, wenn *S* abwechselungsweise zwischen *B* und *Th* eingeschoben bzw. entfernt wird. Ein Verlust von etwa 6 % durch Reflexion an den Flächen von *S* ist in Abrechnung zu bringen. Es wurde während einiger Stunden die absorbierte Energie und die Gasentwicklung bzw. die Drehungsabnahme dauernd verfolgt. Als Endergebnis fand sich: Die absorbierte Energie ist  $1 \cdot 0 \cdot 10^8 \text{ Erg}$ , die  $N_2$ -Menge (reduziert auf  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm Hg}$ ) beträgt  $6 \cdot 6 \text{ cm}^3$ , woraus: Photochemische Ausbeute 1·2 Moleküle  $N_2$  pro absorbiertes Quant. Die Genauigkeit kann auf etwa 10 % geschätzt werden.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung und der Energiesmessung zeigen also zusammen: Bei der photochemischen Zersetzung des Azidopropionsäuredimethylamids ist das EINSTEINSche Äquivalenzgesetz nahezu erfüllt, indem pro eingestrahltes Quant  $h\nu$  nur ein Molekül oder wenig mehr zersetzt wird. Die Reaktion besteht in der Abspaltung eines Moleküls  $N_2$ , worauf aus dem Rest des Moleküls einerseits asymmetrischer Dimethylharnstoff, andererseits weitere schwer flüchtige und optisch inaktive Produkte entstehen, von denen das unverändert gebliebene Dimethylamid durch Destillation fast vollständig getrennt werden kann.

Die Untersuchung des optischen Absorptionsvermögens der bestrahlten Hexanlösung zeigte ferner, dass etwa in Lösung bleibende



Fig. 1.

Zersetzungsprodukte in dem von uns verwendeten Spektralbereich nur wenig absorbieren und somit die Lichtabsorption des Dimethylamids nicht stören.

**Erzeugung optischer Aktivität  
bei racemischem  $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid.**

Auf Grund der jetzt auseinandergesetzten Ergebnisse ist ein Versuch zur Erzeugung optischer Aktivität durch Bestrahlung von  $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid ( $CH_3HNC_3CON(CH_3)_2$ ) mit zirkularem Licht ( $\lambda = 2800$  bis  $3200 \text{ \AA}$ ) durchgeführt worden.

In Fig. 2 ist  $Q$  die Lichtquelle, eine Quarzquecksilberlampe.  $L_1$  ist eine Quarzlinse ( $f = 40 \text{ mm}$ , Durchmesser  $\sim 40 \text{ mm}$ ), die ein Bild von  $Q$  auf der Blende  $B$  entwirft (horizontaler Spalt). Die seitliche

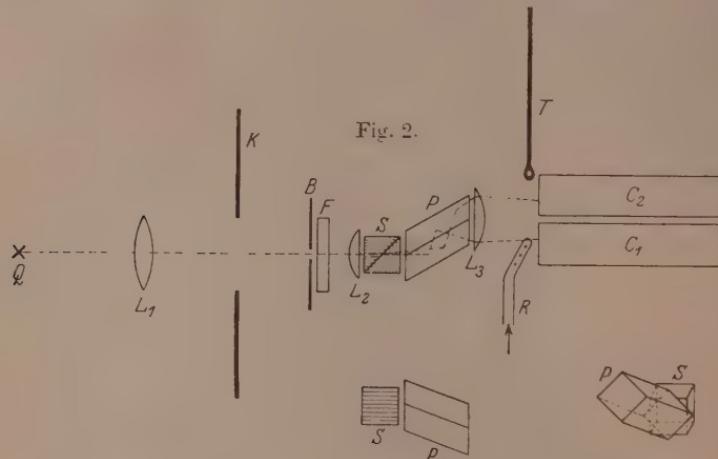


Fig. 2. Versuchsanordnung für Bestrahlung mit zirkularem Licht.  $S$  = SÉNARMONT-Prisma.  $P$  = FRESNELScher Rhombus. Der Rhombus ist so gestellt, dass die Polarisationsrichtung der aus dem Prisma austretenden Strahlen bei der Totalreflexion im FRESNEL-Rhombus mit der Einfallsebene einen Winkel von  $45^\circ$  einschließt.

Strahlung wird durch einen grossen Schirm  $K$  von den wesentlichen Teilen der Apparatur abgehalten.  $L_2$  und  $L_3$  sind weitere Quarzlinsen, davon  $L_3$  aus Quarzglas. Die beiden Linsen entwerfen zusammen ein Bild von  $B$  an der Stelle  $C_1$  bzw.  $C_2$ .

Der wesentlichste Teil der Aufstellung ist ein SÉNARMONT-Prisma  $S$  aus Kalkspat ( $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ ) in Kombination mit einem Quarzglasrhombus  $P$  (FRESNEL-Rhombus, Winkel  $54^\circ$ ). Die Achsenrichtungen

im Kalkspat sind durch Schraffierung einzelner Flächen angedeutet. Zur weiteren Verdeutlichung ist der Horizontalprojektion (Fig. 2) noch eine Ansicht der Kombination von oben (Fig. 2a) und eine perspektivische Ansicht (ungefähr von *C* aus gesehen) hinzugefügt (Fig. 2b). Durch das SÉNARMONT-Prisma *S* wird der von *B* kommende Lichtstrahl zerlegt in einen unabgelenkt weitergehenden Strahl (elektrische Schwingung horizontal) und einen senkrecht dazu schwingenden abgelenkten Strahl. Der Ablenkungswinkel ist von der Wellenlänge abhängig; er beträgt für gelbes Licht in unserem Falle  $10\cdot4^\circ$  und für  $\lambda = 3000 \text{ \AA}$   $12\cdot6^\circ$ . Durch die zweimalige Totalreflexion im Rhombus *P* wird, wie man sich leicht überlegt<sup>1)</sup>, der untere unabgelenkte Strahl links zirkular, der obere abgelenkte Strahl rechts zirkular (wenn man von *C* aus den Strahlen entgegenseht). Streng zirkular werden in Wirklichkeit nur einzelne Strahlen, die unter ganz bestimmten Winkeln total reflektiert werden. Die Abweichungen vom optimalen Winkel sind für einzelne unserer Strahlen sehr gross, weil wir mit grossem Öffnungswinkel des Lichtstrahls arbeiten, um an Intensität zu gewinnen. Ein Einfallswinkel von  $64^\circ$  anstatt von  $54^\circ$  hat z. B. zur Folge, dass ein elliptischer Strahl erhalten wird mit einem Verhältnis der Hauptachsen  $0\cdot73:1$ .

*C*<sub>1</sub> und *C*<sub>2</sub> in Fig. 2 sind die Bestrahlungsküvetten. Sie sind so aufgestellt, dass in *C*<sub>1</sub> das links zirkulare, in *C*<sub>2</sub> das rechts zirkulare (vom abgelenkten Strahl entworfene) Bild von *B* entsteht. Diese Küvetten bestehen aus geschmolzenem Quarz mit planen geschliffenen Eintrittsfenstern. Sie sind beide mit derselben Lösung (43 bzw. 37 cm<sup>3</sup>), nämlich einer 1·5%igen Lösung von inaktivem Azidopropionsäure-dimethylamid in Hexan gefüllt. Nach dem Einfüllen wurden die Lösungen durch einen *N*<sub>2</sub>-Strom von gelöstem *O*<sub>2</sub> befreit. An jeder Küvette ist ein Gasentbindungsrohr angeschmolzen, welches unter Quecksilber mündet. Das austretende Gas wird in einem Eudiometer über *NaCl*-Lösung aufgefangen. Durch eine Düse *R* strömt vorgewärmte Luft auf die Eintrittsfenster der Küvetten, so dass ein in den Luftstrom gehängtes Thermometer *Th* etwa  $40^\circ \text{ C}$  zeigt. Es wird dadurch, wie früher erwähnt (S. 301), vermieden, dass Zersetzungprodukte sich an den Eintrittsstellen des Lichts niederschlagen; außerdem wird durch die Temperaturdifferenz für Konvektion und damit für Ausgleich der Konzentration in *C*<sub>1</sub> und *C*<sub>2</sub> gesorgt.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. SCHUSTER und NICHOLSON, Theory of optics, 3. Aufl., S. 54.

Die Bestrahlung wurde so lange fortgesetzt, bis (nach Abzug des mitverdampften Hexans und Reduktion auf 0° und 760 mm Hg) 38 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> aus Küvette C<sub>1</sub> und 31 cm<sup>3</sup> aus Küvette C<sub>2</sub> sich entwickelt hatten. Dies bedeutet einen Umsatz von 37 bzw. 35·5% des ursprünglich in C<sub>1</sub> bzw. C<sub>2</sub> enthaltenen Dimethylamids. Die Lösung wurde dann aus den Küvetten entfernt, das Hexan bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft und der Rückstand ebenfalls bei Zimmertemperatur in einem Vakuum von 10<sup>-6</sup> mm Hg bei Kühlung mit flüssiger Luft langsam abdestilliert. Das Destillat, je etwa 0·3 g einer fast farblosen Flüssigkeit, wurde im 1-dm-Polarisationsrohr auf Drehung untersucht. Die aus Lösung (1) erhaltene links zirkular bestrahlte Substanz drehte -1·04°, die aus Lösung (2) erhaltene rechts zirkular bestrahlte Substanz +0·78°. Die Lösungen blieben während 3 Tagen im Polarisationsrohr und zeigten während dieser Zeit keine Spur einer Veränderung des Drehungsvermögens.

Der Sinn der erhaltenen Drehungen entspricht dem der Theorie gemäss zu erwartenden. Dass der Betrag der Rechts- und Linksdrehung nicht je derselbe war, erklärt sich wohl daraus, dass 1. der Anteil an schwerer flüchtigen inaktiven Bestandteilen, der bei der Hochvakuumdestillation überging, in den beiden Fällen nicht genau übereinstimmte, und dass 2. der auf C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> fallende Strahl um ungleiche Beträge vom ideal zirkular polarisiertem Zustand entfernt war (vgl. S. 304). Die Größenordnung des erhaltenen Effekts ist aber auf jeden Fall in Übereinstimmung mit den eingangs entwickelten theoretischen Betrachtungen. Die Drehung  $\Gamma$  der in den Versuch eingesetzten Substanz (etwa 0·5 g) würde nämlich (die ganze Substanzmenge optisch rein aktiv gedacht) in ein Mikrorohr entsprechender Länge (d. h. etwa 1·7 dm) eingefüllt, eine Drehung von etwa 340° ergeben. Bei einem Umsatz von 40% und einem Anisotropiefaktor von 0·02 bis 0·03 würde nach Formel (10) oder nach der S. 298 gegebenen Tabelle eine Drehung zu erwarten sein von 340 · 0·153 · 0·02 bis 0·03, also 1·0° bis 1·6°. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Effekt (1·04°) kann in Anbetracht der vielen nicht auszuschliessenden Störungsquellen als ausgezeichnet betrachtet werden.

#### Biologische Bedeutung der Ergebnisse.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus ist es interessant, dass ein lange geforderter und lange gesuchter Effekt durch diese Versuche endgültig sichergestellt ist.

Bei der Frage nach der biologischen Bedeutung der Ergebnisse, d. h. bei der Frage, inwiefern es unserem Verständnis näher gebracht ist, dass und wieso die Natur in ferner, früher Zeit einmal dazu kommen konnte, optisch aktive Stoffe beim Aufbau der lebenden Körper zu verwenden, bei dieser Frage wird man zunächst geneigt sein, die Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse zu bezweifeln. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass die Möglichkeit einer effektiven Bedeutung des Effekts nicht ganz von der Hand zu weisen ist.

Zunächst ist allerdings klar, dass der Unterschied der Absorptionskoeffizienten optisch aktiver Stoffe für verschiedene zirkulare Licht (im besten Falle einige Prozent) zu klein ist, um bei dem zu allem hinzu noch ungeheuer kleinen Gehalt des natürlichen Tageslichts an zirkularem Licht den Besitzern dieser Stoffe irgendwelche Vor- oder Nachteile zu bieten. Dem entspricht es, dass die Natur beim wichtigsten photochemischen Vorgang, der Assimilation, zunächst wenigstens, keinen Gebrauch von optisch aktiven Stoffen macht, indem Chlorophyll und andere Assimilationspigmente nicht optisch aktiv sind. Es scheint, dass die optisch aktiven Stoffe vielmehr bei mehr chemisch gearteten Vorgängen, Oxydationen, Reduktionen, Polymerisationen usw. verwertet werden, wobei gerade durch diese Verwendung eine ungeheure Mannigfaltigkeit und Spezifität der Wirkungen erreicht wird. Man kann deshalb die Frage stellen, ob es (in teleologischer Ausdrucksweise) der Natur möglich gewesen ist, sich, um diese Spezifität der Wirkungen zu erreichen, gewisse Quantitäten an einigermassen optisch reinen aktiven Präparaten zu verschaffen.

Diese Möglichkeit dürfte nun auf Grund unserer Versuche durchaus nicht auszuschliessen sein. Das Drehungsvermögen des von uns erhaltenen Dimethylamids beträgt zwar nur 0·5 % vom Drehungsvermögen der optisch einheitlichen aktiven Substanz. Man sieht aber durch die folgende Überlegung ein, dass es möglich wäre, durch fortgesetzte Bestrahlung zu bessern, sogar zu ganz guten aktiven Präparaten zu gelangen: Wenn ich das Racemat mit unpolarisiertem Licht bestrahle, so werden (−)- und (+)-Form gleichmässig zerstört; das Racemat bleibt ein Racemat. Wenn ich es aber mit rechts zirkularem Licht bestrahle, zerstöre ich die (−)-Form stärker und erhalte ein (+) drehendes Präparat. Dass ein Präparat mit 0·5 % Überschuss an (+)-Form erhalten werden kann, haben die beschriebenen Versuche gezeigt. Wenn ich diese Substanz mit unpolarisiertem Licht weiter bestrahlen würde, so würde die Menge des Präparats abnehmen,

aber der relative Überschuss der (+)-Form über die (-)-Form würde offenbar erhalten bleiben. Wenn ich aber die Substanz mit rechts zirkularem Licht weiter bestrahle, so verschaffe ich der (+)-Form wiederum einen Vorteil gegenüber dem Versuch mit unpolarisiertem Licht und kann darum erwarten, dass eine weitere relative Anreicherung der (+)-Form in meinem Präparat stattfindet. Dieses Argument kann ich bei jedem erreichten Reinheitsgrad vorbringen und habe so zu erwarten, dass die Einheitlichkeit meines Präparats bei fortschreitender Bestrahlung mit zirkularem Licht unbegrenzt zunimmt.

Dasselbe Argument (Begünstigung der einen Form bei Bestrahlung mit zirkularem bzw. teilweise zirkularem Licht gegenüber gedachter Weiterbestrahlung mit vollständig unpolarisiertem Licht) zeigt, dass auch mit teilweise zirkularem Licht und entsprechend länger dauernder Bestrahlung optisch aktive Präparate von beliebigem Reinheitsgrad erhalten werden können.

Die quantitative Durchführung dieser Überlegung ist in der eingangs dieser Arbeit enthaltenen theoretischen Betrachtung eingeschlossen. Das Ergebnis ist aus Formel (9) zu entnehmen. Für  $t = \infty$ , d. h. bei sehr langer Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht haben wir

$$\frac{c^+ - c^-}{c^+ + c^-} = \text{tg } \infty = 1,$$

daher  $c^- = 0$ , also optisch einheitliche (+)-Form. Die Ausbeute an aktivem Präparat sinkt allerdings sehr rasch, wenn an die optische Reinheit grössere Anforderungen gestellt werden. Wenn  $g = 0.04$  angenommen wird und die Bestrahlung fortgesetzt wird, bis von einem Teil der ursprünglichen Substanz noch  $\beta$  Teile vorhanden sind, so beträgt der Reinheitsgrad  $\varphi$ , d. h. das Drehungsvermögen des verbleibenden Präparats in Prozent des Drehungsvermögens der optisch einheitlichen aktiven Substanz:

für $\beta = 0.606$	$0.368$	$0.135$	$0.050$	$0.018$	$0.0067$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-22}$
$\varphi =$	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10	20	29	38

76%.

Man hat nun zu bedenken, dass teilweise aktive Stoffe durch Kristallisation gereinigt werden können, und dass eine einmalige Darstellung einer kleinen Quantität eines aktiven Stoffes genügt, um beliebige Mengen desselben Stoffes oder anderer aktiver Stoffe zu erhalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. K. FAJANS, Über optische Aktivierung durch asymmetrische Katalysatoren (Z. physikal. Ch. **73**, 25. 1910).

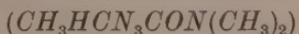
Zirkuläres Licht wird in der Natur sehr häufig vorgefunden; es kann z. B. leicht aus linear polarisiertem Licht (Reflexion an Gestein usw.) durch nachfolgende Totalreflexion in Gläsern oder aus linear polarisiertem Licht mit Hilfe doppeltbrechender Kristalle ( $\frac{\lambda}{4}$ -Glimmer usw.) erhalten werden. Rechts und links zirkuläres Licht wird hierbei natürlich im Durchschnitt gleich häufig auftreten; ein lokales Vorkommen optisch aktiver Stoffe kann aber so ermöglicht werden. Nach einer Überlegung von BYK<sup>1)</sup> soll zirkuläres Licht von überwiegend einseitigem Drehsinn im diffusen Tageslicht in kleiner Menge enthalten sein.

Man möchte deshalb die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass eine, wenn nicht systematische (nach BYK), so doch lokale Bereitstellung optisch aktiver Stoffe auf photochemischem Wege für das Einsetzen biologischer Vorgänge von Bedeutung gewesen ist.

### Zusammenfassung.

Unter der Annahme, dass der Anisotropiefaktor (Zirkulardichroismus) der Absorptionsbande eines optisch aktiven Stoffes bekannt ist, und dass eine photochemische Zersetzung des Stoffes (ohne Kettenreaktion) durch der Bande entsprechendes Licht möglich ist, wird eine quantitative Abschätzung gegeben für das bei Bestrahlung des Racemats mit zirkulärem Licht bei verschiedenen Zersetzungsgrenzen zu erwartende Drehungsvermögen.

Eine Prüfung von Azidopropionsäuredimethylamid



zeigt, dass dieser Stoff für photochemische Aktivierungsversuche geeignet sein muss. Die Substanz ist im Sichtbaren farblos; ihre optisch aktiven Formen sind beständig und durch hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet. Im Ultravioletten hat die Substanz eine Absorptionsbande mit starkem Anisotropiefaktor (etwa 0·02 bis 0·03). Die Verbindung wird (in Hexanlösung) durch Licht der genannten Bande zerstört, wobei pro Molekül ein  $N_2$  in Gasform entweicht; das EINSTEINSche Äquivalentgesetz ist dabei annähernd erfüllt. Die Zersetzungprodukte sind inaktiv (z. B. asymmetrischer Dimethylharnstoff). Das unveränderte Dimethylamid kann durch Destillation von den Zersetzungprodukten getrennt werden.

<sup>1)</sup> A. BYK, loc. cit., insbesondere S. 662.

Nach Bestrahlung von inaktivem  $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid mit rechts bzw. links zirkularem Licht in Hexanlösung bis zu einem Umsatz von etwa 40 % zeigt das aus der Lösung zurückgewonnene unzersetzt gebliebene Dimethylamid im 1-dm-Rohr eine Drehung von  $+0\cdot78^\circ$  bzw. von  $-1\cdot04^\circ$ .

Die Grössenordnung des Effekts sowie das Vorzeichen ist mit den theoretischen Betrachtungen in Einklang. Bei fast vollständiger Zersetzung der Ausgangssubstanz müssten fast einheitlich optisch aktive Rückstände erwartet werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass eine Bereitstellung optisch aktiver Stoffe auf photochemischem Wege als Vorbereitung für das Einsetzen biologischer Vorgänge eine Rolle gespielt hat.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Mittel danken, die sie für diese Untersuchungen gewährt hat. Ganz besonders sind wir auch Herrn Prof. K. FREUDENBERG zu Dank verpflichtet, welcher ausser der Gewährung von weiteren Mitteln auch einen wesentlichen Anteil an der Entwicklung besitzt, die zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit geführt hat.

# Die Quantenzustände reaktionskinetisch aktiverter Moleküle.

Von

**Arne Ölander.**

(Aus der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 19. 2. 30.)

Es wird versucht, die aktivierte Moleküle der Reaktionskinetik zahlenmäßig mit spektroskopisch bestimmten Erregungszuständen zu identifizieren. So scheint die im Gasraum verlaufende Reaktion  $2 HJ = H_2 + J_2$  an dem Stoß zwischen Molekülen mit drei und vier Schwingungsquanten geknüpft zu sein. An der *Au*-Oberfläche genügen zusammen vier Quanten, am *Pt* genügen zwei. — Es wird auf Auswahlregeln bei Energieübertragung und Reaktion zwischen Molekülen hingewiesen, die prinzipiell derselben Art sind, wie die spektroskopischen Auswahlregeln. — Die Reaktion  $2 O_3 = 3 O_2$  geht vermutlich zwischen vier- und fünfquantigen Molekülen vor sich.

Seit ARRHENIUS<sup>1)</sup> erklärt man den grossen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen durch die Annahme, dass für die Reaktionsfähigkeit eines Moleküls ein besonders grosser Energieinhalt notwendig ist. Wenn diese für die Reaktionsfähigkeit bestimmende Energiemenge sich auf zwei Freiheitsgrade des Moleküls verteilen kann, was z. B. der Fall ist, wenn sie in einer harmonischen Schwingung aufgespeichert ist, ist nach GIBBS und BOLTZMANN die relative Zahl der Moleküle mit der Energie grösser als  $E$  (pro Grammol gerechnet)  $e^{-\frac{E}{RT}}$ . Wenn zwei Moleküle miteinander reagieren, kann man sich vorstellen, dass beide gewisse Mindestbeträge an Energie enthalten müssen. Wenn diese Mindestbeträge zusammen  $E$  sind, ist die relative Zahl der Stöße, die hinreichend energiereich sind, ebenfalls gleich  $e^{-\frac{E}{RT}}$ . Wenn diese sogenannte Aktivierungsenergie sich auf mehrere Freiheitsgrade verteilen kann, werden die Formeln etwas verändert.

Nun ist die Stosszahl auch mit der Temperatur etwas veränderlich. Bei Gasen kennen wir nach der kinetischen Gastheorie diese Stosszahl; sie ist  $\sqrt{T}$  proportional. Bei Gasreaktionen ist also zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich durch die Formel ausdrücken lässt:

$$k = \text{const} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

was auch in der Tat zutrifft.

<sup>1)</sup> S. ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. 4, 226. 1889.

Andererseits wurde die Idee der Energiequantelung von PLANCK eingeführt und durch spektroskopische Messungen konnten für eine grosse Zahl von Molekülen und Atomen die verschiedenen möglichen Energieniveaus bestimmt werden, und durch Gesamtheiten von ganzen Zahlen, sogenannten Quantenzahlen, charakterisiert werden. Die verschiedenen Quantenzahlen können auf besondere Vorgänge im Molekül bezogen werden; Rotationen und Schwingungen von Atomen und Atomgruppen, sowie Erregung einzelner Elektronen.

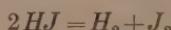
Es soll noch daran erinnert werden, dass die Spektroskopie (und zwar von ultraroten Banden, sichtbaren Banden sowie RAMAN-Spektren) zunächst die Differenzen der möglichen Energieniveaus gibt. Es treten aber nicht alle denkbaren Differenzen als Linien hervor, da das Absorbieren und Emittieren von Strahlung bekanntlich von Auswahlregeln bestimmt ist, wodurch gewisse Vorgänge verboten sind.

Die aktivierte Moleküle der Reaktionskinetik sind natürlich mit den erregten Molekülen der Spektroskopie zu identifizieren, und wir wollen untersuchen, ob diese Identität sich zahlenmäßig nachweisen lässt.

Ein solcher Versuch muss zur Zeit an einer Reaktion zwischen sehr einfachen Molekülen geschehen, damit man weiß, dass die spektroskopisch gemessenen Erregungen nicht etwa an einem ganz anderen Ort im Molekül sitzen, als wo die Reaktion stattfindet. Auch ist es vorteilhaft, zunächst eine Gasreaktion zu wählen, damit nicht die Verhältnisse durch etwaige Solvatation kompliziert werden.

In der vortrefflichen Monographie von HINSHELWOOD<sup>1)</sup> finden sich alle bisher untersuchten homogenen Gasreaktionen referiert. Sie sind nicht sehr zahlreich. Auch die Kenntnis von den Quantenzuständen der Moleküle ist trotz vieler Arbeit ziemlich beschränkt.

In der Zersetzung von Jodwasserstoff nach



haben wir aber eine kinetisch untersuchte Reaktion, wo die Quantenzustände des Ausgangsstoffs als bekannt angesehen werden dürfen.

M. CZERNY<sup>2)</sup> hat nämlich zunächst das Rotationsspektrum dieses Stoffes ausgemessen. Aus seinen Messungen können wir die Energie-

---

<sup>1)</sup> C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von PIETSCH. Leipzig 1928.    <sup>2)</sup> M. CZERNY, Z. Physik **44**, 235. 1927.

inhalte (pro Grammol) für die verschiedenen rotatorischen Quantenzahlen berechnen:

$n_{\text{rot}} = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E = 0$	36.5	109.5	219	365	574	765	1019	1309	1638 cal.

Nur die Absorptionslinien, die von den Anfangszuständen  $n_{\text{rot}} = 5$  bis 8 herühren, waren hinreichend kräftig, um direkt beobachtet zu werden, entsprechend der mittleren rotatorischen Energie der Moleküle  $\frac{3}{2} R T \sim 900$  cal bei Zimmertemperatur.

Die Schwingungen der zwei Atome gegeneinander geben zu dem Schwingungsspektrum Anlass. Bei Chlorwasserstoff sind von RANDALL und IMES<sup>1)</sup> zwei Doppelbanden bei 3.4637 und 1.7646  $\mu$  gemessen, von SCHAEFER und THOMAS<sup>2)</sup> eine Doppelbande bei 1.190  $\mu$ .

Die Wellenzahlen pro Zentimeter lassen sich durch die Formel ausdrücken:

$$\nu = 2937 n - 50 n^2 \text{ cm}^{-1},$$

wo  $n$  die Schwingungsquantenzahl ist.

Beim Bromwasserstoff haben RANDALL und IMES eine Doppelbande bei 3.9075  $\mu$  und BIRNSMADE und KEMBLE<sup>3)</sup> eine bei 1.98  $\mu$  gefunden. Deren Wellenzahlen werden durch die Formel ausgedrückt:

$$\nu = 2590 n - 31 n^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Nun fand CZERNY einen Zusammenhang zwischen Rotationspektrum und Schwingungsspektrum bei  $HF$ ,  $HCl$  und  $HBr$ , wodurch er, diese Gesetzmäßigkeit auf  $HJ$  anwendend, den Koeffizienten für  $n$  in der entsprechenden Formel für  $HJ$  zu  $2272 \text{ cm}^{-1}$  berechnen konnte. Tatsächlich fand er auch um diese Wellenzahl eine sehr schwache Absorptionsbande. Die übrigen Banden wurden aber nicht gemessen. Doch wollen wir den Koeffizienten für  $n^2$  extrapolatorisch zu 20 ansetzen. Die hierdurch eingeführte Unsicherheit dürfte ziemlich beschränkt sein. Wir setzen also für das Schwingungsspektrum des  $HJ$ :

$$\nu = 2272 n - 20 n^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Hieraus berechnen wir die Schwingungsenergie  $Nhc\nu$  des  $HJ$ -Moleküls für verschiedene Schwingungsquantenzahlen:

$n_{\text{schw}} = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
$E = 0$	6404	12693	18869	24932	30880	36715	42436	48044 cal.

<sup>1)</sup> RANDALL und IMES, Physic. Rev. (2) 15, 152. 1920. <sup>2)</sup> SCHAEFER und THOMAS, Z. Physik 12, 330. 1922. <sup>3)</sup> BIRNSMADE und KEMBLE, Pr. Nat. Acad. Washington 3, 420. 1918.

Zu jedem von diesen Zuständen können noch Rotationsquanten hinzukommen, deren Grösse erfahrungsgemäss nahe unabhängig davon ist, wieviele Schwingungsquanten das Molekül besitzt. Durch Addition der Zahlen der zwei Tabellen können wir also immer den Energieinhalt eines Moleküls mit den Quantenzahlen  $n_{\text{schw}}$ ,  $n_{\text{rot}}$  angeben. Weiter können elektronisch erregte Zustände auftreten; diese wollen wir aber nicht verfolgen.

Statt dessen wenden wir uns den von BODENSTEIN<sup>1)</sup> ausgeführten kinetischen Messungen der Reaktion  $2 HJ = H_2 + J_2$  zu.

Wie schon angedeutet, lässt sich die Reaktionskonstante folgendermassen ausdrücken:

$$k = \text{const} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Durch Differenzieren und Umformen erhält man:

$$E = -R \cdot \frac{d(\log k - \frac{1}{2} \log T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

Wenn man aus BODENSTEINS Angaben  $\log k - \frac{1}{2} \log T$  sowie  $\frac{1}{T}$  berechnet und diese Grössen als Ordinate und Abszisse gegeneinander aufträgt, ergibt sich nämlich eine Gerade, d. h.  $E$  ist eine Konstante. Aus der Neigung der Geraden wird  $E$  berechnet zu:

$$E = 43\,830 \text{ cal.}$$

Nun ist auffallend, dass die Summe der dritten und vierten Schwingungsquanten aus den spektroskopischen Daten berechnet,

$$E_3 + E_4 = 43\,800 \text{ cal}$$

beträgt.

Wir schliessen hieraus, dass die Reaktion im Gasraum zustande kommt, wenn zwei Moleküle mit drei bzw. vier Schwingungsquanten zusammenstossen. Die translatorische und rotatorische Energie scheint nicht beteiligt zu sein. Wären sie dies, würde man die eingangs erwähnte Formel etwas abändern, wodurch die Aktivierungsenergie etwas grösser ausfällt. Dafür, dass jedenfalls oft die translatorische Energie nicht aktivierend wirkt, werden wir später weitere Indizien finden.

$E_2 + E_5$  beträgt 43 600 cal,  $E_1 + E_6 = 43\,100$  cal und  $E_7 = 42\,440$  cal. Die Annahme, dass auch diese Stöße zum Umsatz führen, erhöht

<sup>1)</sup> M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. 29, 295. 1899.

dagegen auch die berechnete Aktivierungsenergie ein wenig, bis zu 45100 cal. Die Nichtübereinstimmung ist wohl ausserhalb der Versuchsfehler.

Dagegen wird man wohl vorläufig annehmen, dass auch Stösse von zwei vierquantigen Molekülen Reaktion geben. Solche (4, 4)-Stösse sind aber viel seltener als (3, 4)-Stösse.

Dass praktisch alle (3, 4)-Stösse auch wirklich zu Reaktion führen, geht aus folgender Rechnung hervor, die mit einigen Veränderungen von HINSHELWOOD entnommen ist:

Aus der inneren Reibung des Jodwasserstoffs berechnet sich der Molekülhalbmesser 1·7 ÅE. Dann berechnet sich die Stosszahl bei 556° abs.

$$Z = 2 \sqrt{2\pi n^2 r^2 c}.$$

Die Zahl der erfolgreichen Stösse wird aus BODENSTEINS Messung berechnet. Die relative Zahl der erfolgreichen Stösse berechnet sich in dieser Weise zu  $3 \cdot 8 \cdot 10^{-18}$ . Wenn wir dies

$$3 \cdot 8 \cdot 10^{-18} = x \cdot e^{-\frac{43800}{556 R}}$$

setzen, ergibt sich  $x = 0 \cdot 6$ . Dies ist innerhalb der Versuchsfehler und der Unsicherheit des Stosszahlansatzes gleich Eins zu setzen.

Die Übereinstimmung zwischen der reaktionskinetischen Aktivierungsenergie und den spektroskopisch berechneten Quantenzuständen ist unerwartet gut. Die Versuchsfehler sind wohl viel grösser.

Weil die ultraroten Absorptionsbanden so schwach sind, kann von Aktivierung durch Strahlung keine Rede sein. Praktisch geraten alle aktivierten Moleküle durch Stoss in diesen Zustand.

Die entgegengesetzte Reaktion kann nicht in der gleichen Weise geprüft werden, denn einerseits gehen die Ansichten über die Grösse der Schwingungsquanten des Wasserstoffs noch weit auseinander, andererseits sind die Schwingungsquanten des Jods sehr klein. Das erste beträgt nur 587 cal<sup>1)</sup>.

Wir wollen statt dessen die Gasreaktion verlassen und dieselbe Reaktion betrachten, wenn sie heterogen an Gold- und Platinoberflächen verläuft.

Wenn z. B. ein Elektron erregt wird, verändern sich meistens die Grössen der Schwingungs- und Rotationsquanten erheblich. Eine Ad-

<sup>1)</sup> WOOD und KIMURA, Phil. Mag. **35**, 252. 1918. LENZ, Physikal. Z. **21**, 693. 1920.

sorption des Moleküls ist zwar ein viel milderer Eingriff; doch kann auch dadurch die Grösse der Quantensprünge zuweilen erheblich verändert werden, wie aus den Farben der FAJANSSCHEN Adsorptions-indicatoren für argentometrische Titrierung zu ersehen ist. Die Schwingungsquanten eines adsorbierten Moleküls müssen daher gar nicht gleich denen des freien Moleküls sein. aber andererseits ist es durchaus möglich, dass die Veränderung klein ist. Wenn z. B. *HJ* so an das Metall adsorbiert wird, dass das Wasserstoffatom aussen sitzt, wird wahrscheinlich das Schwingungsquant nur wenig beeinflusst.

HINSHELWOOD und PRICHARD<sup>1)</sup> haben die Zersetzung des *HJ* an einer Goldoberfläche untersucht. Die Reaktion war nullter Ordnung. Dies bedeutet, dass das ganze Adsorptionsvermögen des Metalls immer vollständig in Anspruch genommen ist. Die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie ist dann gleich der wirklichen zu setzen, weil die Adsorption nicht von der Temperatur abhängt. Die genannten Verfasser fanden die Aktivierungsenergie zu 25 000 cal. Dies ist wieder auffallend nahe identisch mit dem Energieinhalt zweier Moleküle, deren Schwingungsquanten zusammen vier sind:  $E_4 = 24\,930$  cal,  $E_1 + E_3 = 25\,270$  cal,  $2 E_2 = 25\,380$  cal. Man wird also annehmen, dass zwei an *Au* adsorbierte *HJ*-Moleküle miteinander reagieren, wenn sie zusammen vier Schwingungsquanten besitzen.

Vielleicht ist statt dessen, wie HINSHELWOOD meint, der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang monomolekular:  $HJ = H + J$ . Dann muss das zerfallende Molekül vier Quanten besitzen. Dieser Vorgang impliziert eine Desorptionsenergie der *H*- und *J*-Atome von mindestens  $66\,000 - 25\,000 = 41\,000$  cal ( $66\,000$  cal = Dissoziationsenergie des Jodwasserstoffs in der Gasphase).

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs am Platin wurde von HINSHELWOOD und BURK<sup>2)</sup> untersucht. Weil der entstehende Wasserstoff die Reaktion verzögert, wurde solcher von vornherein zugesetzt, damit dessen Partialdruck einigermassen konstant bleibe. Dann erschien die Reaktion monomolekular.

Weil also ein Hemmungsstoff anwesend war, ist die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie grösser als die wirkliche, und zwar höchstens um die Desorptionsenergie des Hemmungsstoffs grösser.

<sup>1)</sup> HINSHELWOOD und PRICHARD, J. chem. Soc. London **127**, 1552. 1925.

<sup>2)</sup> HINSHELWOOD und BURK, J. chem. Soc. London **127**, 2896. 1925.

Andererseits erscheint die Aktivierungsenergie zu klein, weil nicht die ganze Oberfläche mit *HJ* besetzt war, in welchem Falle die Reaktion nullter Ordnung gewesen wäre, und diese Verkleinerung ist höchstens gleich der Desorptionsenergie des *HJ*<sup>1)</sup>. Daher können wir leider nicht die von den genannten Verfassern gemessene Aktivierungsenergie 13800 cal ohne weiteres als wahre Aktivierungsenergie ansprechen, aber weil die Desorptionsenergien wohl je nur einige Tausend Calorien betragen dürfen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die wahre Aktivierungsenergie 12700 cal beträgt, in Übereinstimmung mit dem Energieinhalt eines zweiquantigen Moleküls.

Bei den zwei katalytischen Reaktionen fanden wir also erheblich kleinere Aktivierungsenergien als bei den Gasreaktionen. Man findet häufig die Ansicht ausgesprochen, dass die Wirkung des Katalysators lediglich in der Verminderung der Aktivierungsenergie bestände. (HINSHELWOOD wendet sich doch gegen die Ansicht, dass heterogene Reaktionen im allgemeinen kleinere Aktivierungsenergien hätten, als homogene.) Doch kann eine solche Formulierung nicht den Kern der Sache treffen; vielmehr wird man das Wesen des Katalysators so formulieren: Durch dessen Störungsfeld werden früher verbotene Vorgänge im Katalysandmolekül<sup>2)</sup> zugelassen<sup>3)</sup>.

Zunächst scheint es wohl, dass diese Fassung nichts mehr besagt, als was schon BERZELIUS über Katalyse wusste. Aber es muss betont werden, dass die Analogie mit den heute bekannten Auswahlregeln der Spektroskopie vollständig ist. Die theoretischen Physiker werden sicher mit der Zeit die spektroskopischen Auswahlregeln und die Regeln für Energieübertragung beim Molekülstoss sowie diejenige, die den Eintritt von chemischen Umsetzungen bestimmen, unter dieselben allgemeinen Prinzipien vereinigen können.

Die Spezifität des Energieaustauschs beim Stoss kommt sehr klar zutage bei z. B. der von HINSHELWOOD und ASKEY<sup>4)</sup> untersuchten

<sup>1)</sup> Vgl. HINSHELWOODS schon zitierte Monographie, S. 164ff. <sup>2)</sup> Es scheint angemessen, des Wort „Katalysand“ statt wie früher „Substrat“ für das Objekt des Katalysators zu verwenden. Bei unseren Beispielen wäre der Name „Substrat“ sogar mehr für die metallische Unterlage geeignet. <sup>3)</sup> Bei Reaktionen in Lösungen sind ebenso wie bei den besprochenen heterogenen Reaktionen die reagierenden Moleküle dauernd dem störenden Einfluss fremder Moleküle unterworfen. Man kann nicht an dieser Tatsache vorbeigehen: In Lösungen übersteigen die Aktivierungsenergien selten 25000 cal, während sie in der Gasphase meistens viel grössere Beträge annimmt. <sup>4)</sup> HINSHELWOOD und ASKEY, Pr. Roy. Soc. (A) 115, 215. 1927.

Zersetzung von Dimethyläther. Die Aktivierungsenergie kann nämlich an ein Äthermolekül nur von einem anderen aus übertragen werden, oder von einem  $H_2$ -Molekül aus, dagegen nicht von  $He$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ . Dies muss vor allem so gedeutet werden, dass die kontinuierliche Translationsenergie nicht aktivierend wirkt, sondern nur die gequantele Energie.

Bei der Reaktion  $2 O_3 = 3 O_2$  kann die Rechnung, wenn auch viel unsicherer, ebenso durchgeführt werden. Der Temperaturkoeffizient wurde von CLEMENT<sup>1)</sup> zu 26000 cal bestimmt, von BELTON, GRIFFITH und McKEOWN<sup>2)</sup> zu 27770 cal. Andererseits fand EVA v. BAHR<sup>3)</sup> eine Absorptionsbande bei  $9.5\mu$  und eine bei  $4.7\mu$ , während WARBURG und LEITHÄUSER<sup>4)</sup> die letztere zu  $4.756\mu$  bestimmte. Die Wellenzahlen sind 1053 und  $2103\text{ cm}^{-1}$ . Wir werden uns mit der Formel  $v = 1052 n$  begnügen, weil der Koeffizient für  $n^2$  sich nicht genau bestimmen lässt und betonen nur, dass hierdurch die Energiewerte der höheren Schwingungsquantenzustände etwas zu gross ausfallen. Sie sind:

$$\begin{array}{ccccccc} n = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ E = 0 & 2990 & 6000 & 8980 & 11980 & 14970 \text{ cal.} \end{array}$$

$E_4 + E_5$  beträgt 26950 cal,  $2E_5 = 29940$  cal. Somit scheint die Reaktion zwischen vier- und fünfquantigen oder zwei fünfquantigen Molekülen einzutreten. Wegen der Unsicherheit der Versuchsergebnisse ist allerdings die Übereinstimmung hier nicht so gut wie beim Jodwasserstoff.

---

<sup>1)</sup> CLEMENT, Ann. Physique (4) **14**, 341. 1904.    <sup>2)</sup> BELTON, GRIFFITH und McKEOWN, J. chem. Soc. London **1926**, 3153.    <sup>3)</sup> E. v. BAHR, Ann. Physique (4) **33**, 585. 1910.    <sup>4)</sup> WARBURG und LEITHÄUSER, Ann. Physik (4) **28**, 313. 1909.

## Bemerkungen zu einer Abhandlung von Eucken und Hoffmann über die spezifischen Wärmen des Chlors.

Von

**J. Riddick Partington.**

(Eingegangen am 1. 2. 30.)

EUCKEN und HOFFMANN haben behauptet, dass eine Messung der spezifischen Wärme des Chlors, die Verfasser ausgeführt hat, einen zu kleinen Wert geliefert habe, weil zur Berechnung eine falsche Zustandsgleichung benutzt worden sei. Es wird gezeigt, dass die vom Verfasser verwendete BERTHELOTSche Gleichung die gesamten vorhandenen Dichtemessungen am Chlor richtig wiedergibt, und dass andere von EUCKEN und HOFFMANN nicht erwähnte Bestimmungen der spezifischen Wärme besser zu dem kleinen Wert des Verfassers stimmen.

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> haben EUCKEN und HOFFMANN einige Bemerkungen über eine frühere Arbeit des Verfassers<sup>2)</sup> gemacht, die eine Besprechung verlangen. Die genannten Autoren haben behauptet, dass ein vom Verfasser angenommener Wert der spezifischen Wärme des Chlors zu klein sei, und dass der Grund dafür die Benutzung „einer unrichtigen Zustandsgleichung“ gewesen sei. Ich muss demgegenüber darauf hinweisen, dass ich in jener Arbeit ausdrücklich dargelegt habe, dass die von mir benutzte BERTHELOTSche Zustandsgleichung tatsächlich imstande ist, die Eigenschaften des Chlors richtig darzustellen. Dieser Beweis ist in Tabelle 3 (S. 604) meiner Arbeit zu finden. Sie zeigt, dass die Übereinstimmung genügend ist, da die Abweichungen unter den experimentellen Werten beträchtlich sind, wie ich ebenfalls dort bemerkt habe.

In der Abhandlung von EUCKEN und HOFFMANN sind, mit Ausnahme von ihrem eigenen und zwei anderen Werten, nur die Angaben der Dichten von PIER zum Vergleich herangezogen. PIERS Zahlen geben aber, wie ich ebenfalls früher bemerkt habe, keine direkten Bestimmungen der Dichten, sondern sie beruhen sämtlich auf dem Wert, den MOISSAN und BINET DU JASSONEIX bei 0°C gefunden haben. Dieser Wert ist aber nicht gut mit den Berechnungen von EUCKEN und HOFFMANN verträglich. Alle anderen Dichtebestimmungen, ausser

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 5, 442. 1929.

<sup>2)</sup> Physikal. Z. 15, 601, 775. 1914.

zwei, die nach Abschluss meiner Berechnungen veröffentlicht sind<sup>1)</sup>, werden von ihnen nicht erwähnt.

Um die Sache etwas aufzuklären, habe ich in Tabelle 1 sämtliche heute in Betracht kommende Messungen zusammengestellt. Neben den Beobachtungen stehen die Berechnungen mittels der BERTHELOT-schen Zustandsgleichung, dem früheren Temperaturbereich gegenüber nach oben wie nach unten erweitert. In ihnen habe ich als kritische Konstanten des Chlors folgende Werte benutzt:  $p_k = 76$  Atm.,

Tabelle 1.

$t^\circ$ C	$\Delta$ (beob.)	$\Delta$ (ber.) CALENDAR	$\Delta$ (ber.) BERTHELOT	Beobachter
- 29.2	2.5050	2.5078	2.5090	EUCKEN und HOFFMANN
- 23.2	2.503	2.5017	2.5050	EUCKEN und HOFFMANN
0	2.4910	2.4863	2.4906	LEDUC
	2.4900	—	—	MOISSAN und JASSONEIX (PIER)
	2.4856	—	—	JAQUEROD und TOURPAIN
10	2.428	2.4816	2.4860	MOISSAN und JASSONEIX
	2.611	—	—	TREADWELL und CHRISTIE <sup>2)</sup>
12.5	2.480	—	—	MOISSAN und JASSONEIX
15	2.479	2.4793	2.4838	JAQUEROD und TOURPAIN
16	2.4814	2.4788	2.4835	PIER (interpoliert)
20	2.4807	2.4770	2.4820	LUDWIG
	2.592	—	—	TREADWELL und CHRISTIE <sup>2)</sup>
21	2.4819	—	2.4815	JAHN
	2.4710	—	—	KRAFFT
25	2.4768	2.4752	2.4803	PIER (ber.)
50	2.4692	2.4679	2.4729	PIER (ber.)
	2.4685	—	—	JAHN
100	2.4615	2.4593	2.4632	LEDUC
	2.4685	—	—	JAHN
	2.4601	—	—	PIER (ber.)
150	2.4609	2.4556	2.4576	LUDWIG
	2.4561	—	—	PIER (ber.)
184	2.4538	—	2.4548	PIER (ber.)
200	2.4510	2.4524	2.4542	JAHN
	2.4502	—	—	LUDWIG
	2.4540	—	—	PIER (ber.)

<sup>1)</sup> JAQUEROD und TOURPAIN, J. Chim. physique **11**, 17. 1913, bei EUCKEN und HOFFMANN steht versehentlich 1919. <sup>2)</sup> Berechnet aus Werten bei tieferen Drucken mittels einer Gleichung von LEDUC, eingeführt bei JAQUEROD und TOURPAIN. Sämtliche Werte von PIER beruhen auf dem Wert, den MOISSAN und DU JASSONEIX bei  $0^\circ$  C gefunden haben.

$T_k = 414^\circ$  abs.; früher (und in der Berechnung der spezifischen Wärmen, die ich noch später geben will) habe ich  $p_k = 84$  Atm. (nach DEWAR) angenommen. Als Wert für  $\Delta_0$  (Luft = 1) setze ich 2·4468. (In meiner früheren Arbeit ist als Druckfehler 2·236 gegeben; die Rechnungen sind aber mit dem richtigen Wert ausgeführt.) In der Tabelle 1 befinden sich ferner die Werte von  $\Delta$ , die aus der CALLENDARSchen Zustandsgleichung, in der von EUCKEN und HOFFMANN gegebenen Form, berechnet sind. Diese Gleichung ist theoretisch weniger befriedigend als die BERTHELOTSche, eben weil sie drei willkürliche Konstanten enthält, die BERTHELOTSche dagegen keine.

Wie man leicht aus der Tabelle 1 sieht, gibt die BERTHELOTSche Gleichung die experimentellen Resultate (die nicht gut unter sich in Übereinstimmung sind) ebenso gut wieder als die von EUCKEN und HOFFMANN. Daher sind meine Resultate richtig berechnet mittels einer richtigen Zustandsgleichung, und man sieht, dass die Vermutung von EUCKEN und HOFFMANN unrichtig ist.

Dem vorstehenden möchte ich nun noch einige Bemerkungen über die spezifischen Wärmen des Chlors hinzufügen. EUCKEN und HOFFMANN haben merkwürdigerweise nur zwei ältere Resultate im Vergleich mit ihren eigenen Werten erwähnt, nämlich das von VOLLMER und das meinige. Das erste, sagen sie, stimmt mit ihren eigenen Werten überein, das letztere soll „merklich zu tief“ sein. Die Arbeit von VOLLMER kenne ich nur aus einer Dissertation von KEUTEL, die ich ebenfalls in meiner früheren Arbeit diskutiert habe. VOLLMER soll, nach KEUTEL, die Werte „6·1 bis 6·2“ für  $C_v$  gefunden haben, was einen Versuchsfehler von etwa 1·5% einschliesst. Nun ist dieser Wert (6·1 bis 6·2) nicht mit dem von KEUTEL verträglich. Ich konnte zeigen, dass der Wert 6·13, den KEUTEL berechnet hat, unrichtig ist, und dass der richtige Wert 5·89 sein soll. Neuberechnet<sup>1)</sup> ist er sogar nur 5·75. Es liegen aber noch andere Werte vor, die EUCKEN und HOFFMANN hätten zum Vergleich heranziehen können. Diese gebe ich in der Tabelle 2. Alle Werte sind aus dem genannten Werk von PARTINGTON und SHILLING entnommen. (Auf S. 194 steht irrtümlich als Druckfehler 7·051 als  $C_p$ -Wert von STRECKER; eigentlich soll 8·051 stehen.) Man sieht, dass, ausgenommen von einem unwahrscheinlich hohen Wert von KUNDT, die Zahlen von VOLLMER und von EUCKEN

<sup>1)</sup> Vgl. PARTINGTON und SHILLING, The Specific Heats of Gases, S. 194. Benn Bros, London 1924.

Tabelle 2.

$t^{\circ}$ C	$C_v$		$t^{\circ}$ C	$\cdot$	$C_v$	
0	5.92	STRECKER	0		6.15	EUCKEN und HOFFMANN (B.)
5.7	5.65	MARTINI			6.19	EUCKEN und HOFFMANN (C.)
16	5.75	KEUTEL	20		6.1-6.2	VOLLER
16	5.97	PARTINGTON	20		6.58	KUNDT

und HOFFMANN ganz isoliert sind. Die zwei Werte für  $C_v$  habe ich aus dem  $C_p$ -Wert von EUCKEN und HOFFMANN mittels der BERTHELOT-schen Gleichung (B.), sowohl als mittels der CALLENDARSchen (C.) berechnet. Man möge auch bemerken, dass, wenn EUCKEN und HOFFMANN den kleineren Wert von VOLLER angenommen hätten, derselbe auch schon merklich tiefer als ihre Kurve liegen würde. Auf dieser Kurve sollen die Werte von  $C_{p\infty}$  liegen, die EUCKEN und HOFFMANN mittels der CALLENDARSchen Gleichung berechnet haben. Die Gleichung, die EUCKEN und v. LÜDE<sup>1)</sup> geben, ist unrichtig, obwohl die Resultate mittels der richtigen Gleichung berechnet worden sind. Ich glaube, dass die Werte für  $C_p - C'_{p\infty}$ , die man aus der CALLENDARSchen Gleichung berechnet, zu hoch sind. Für  $C_{p\infty}$  kann man direkt

$$\frac{\delta C_p}{\delta p} = - \frac{T \delta_v^2}{\delta T^2}$$

aus den PIERSchen Werten des mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Chlors ermitteln:

$$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{\delta v}{\delta T} = 0.003833 \text{ für } 0^{\circ} \text{ bis } 100^{\circ} \text{ C bei 1 Atm.}$$

$$= 0.003804 \text{ für } 0^{\circ} \text{ bis } 184^{\circ} \text{ C bei 1 Atm.}$$

Setzt man  $\frac{\delta v}{\delta T} = \alpha_0 + \beta t^{\circ}$  C, so findet man  $\beta = -0.0002143$  und daher für  $16^{\circ}$  C:  $\frac{\delta C_p}{\delta p} = 0.107$  g/cal/Atm. pro Mol. Aus der BERTHELOT-schen Gleichung bekommt man den merklich kleineren Wert 0.065, während uns die CALLENDARSche Gleichung, richtig verwendet, 0.267 liefert. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und theoretischen Werten, die EUCKEN und HOFFMANN finden, beruht daher auf der Wahl der Zustandsgleichung, die sie getroffen haben. Es sei noch erwähnt, dass ich noch einige weitere unveröffentlichte Schallgeschwindigkeitsmessungen im Chlor gemacht habe, die gut mit den

<sup>1)</sup> EUCKEN und v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) 5, 435. 1929.

früheren übereinstimmen, und ich glaube daher, dass meine 1913 veröffentlichten Beobachtungen ziemlich genau sind. Sie hätten aber korrigiert werden sollen für den Rohreffekt<sup>1)</sup>, den ich auf Grund der Vermutungen von KEUTEL unterschätzt hatte, wie auch für die Feuchtigkeit der Luft im Vergleichsrohr. Diese Korrektionen aber würden zu einem  $C_v$ -Wert führen, der noch etwas kleiner als 5.97 würde. Wenn man andererseits anstatt 84 Atm. für den kritischen Druck des Chlors den Wert 76 Atm. annimmt, so liefern die Ergebnisse meiner Arbeit folgende Werte:

$$C_v = 6.00; C_p = 8.14; \frac{C_p}{C_v} = 1.357$$

(Berechnungen mittels der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung). Die Resultate anderer Autoren, die ich zum Vergleich mit meinen herangezogen habe, fallen dann ebenfalls in die Nähe von  $C_v = 6.00$  g/cal. Der Unterschied zwischen 5.97 und 6.00 ist aber aus angeführten Gründen nicht viel grösser, als der mögliche Fehler. Allerdings soll der Wert eher kleiner als grösser als 6.00 sein.

Zum Schluss noch eine besondere Bemerkung: Ich fand, dass die Wellenlänge im Chlor etwa 0.5 % vergrössert wird, wenn man das Licht einer Quecksilberlampe aus Quarz durch die Wände des Glasrohres in das Chlor gehen lässt. Diesen Effekt, den auch TRAUTZ und SCHLESINGER gefunden haben<sup>2)</sup>, deute ich nicht, wie diese Autoren, als eine Verminderung der spezifischen Wärme des Chlors, sondern glaube, dass er eine Konsequenz der Temperaturerhöhung des BUDDE-Effekts sei, den ich ebenfalls beobachten konnte, sowohl für feuchtes Chlor, als auch für Chlor, das über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Allerdings war die Volumzunahme bei meinen Beobachtungen des BUDDE-Effekts viel kleiner, als der zur Wellenlängevergrösserung nötigen Temperaturzunahme entsprach. Ich möchte vermuten, dass die Erwärmung und Dilatation des Chlors während der Belichtung einen Einfluss auf die Dichtigkeitsbestimmungen gehabt haben, der die sehr abweichenden Resultate vielleicht erklären könnte. Ich hoffe, später einige Beobachtungen über diesen Gegenstand zu veröffentlichen.

<sup>1)</sup> Siehe PARTINGTON und SHILLING, loc. cit., S. 52f., 88f., 93f. <sup>2)</sup> Z. Elektrochem. 18, 518. 1912.

**Erwiderung auf die voranstehenden Bemerkungen  
des Herrn J. Riddick Partington.**

Von

**A. Eucken.**

(Eingegangen am 15. 3. 30.)

Die von Herrn PARTINGTON erhobenen Einwände werden als unberechtigt abgelehnt.

Neuere Untersuchungen über die Zustandsgleichung realer Gase<sup>1)</sup> zeigen mit voller Deutlichkeit, dass die Anwendbarkeit der DANIEL BERTHELOTSchen Zustandsgleichung zeitweise erheblich überschätzt worden ist, und dass zu genaueren Berechnungen, abgesehen von einzelnen Fällen, die CALLENDARSche Gleichung unbedingt den Vorzug verdient<sup>2)</sup>. Speziell beim Chlor war von vornherein ein zwischen 2 und 3 liegender Exponent der CALLENDARSchen Formel zu erwarten<sup>3)</sup>.

Was das von Herrn PARTINGTON in extenso noch einmal beigebrachte Zahlenmaterial über die Gasdichte des  $Cl_2$  anlangt, so haben wir es vorgezogen, uns auf die Verwendung der besten, d. h. in einer graphischen Darstellung am wenigsten streuenden Ergebnisse, nämlich die sorgfältigen Messungen des Ausdehnungskoeffizienten des  $Cl_2$  durch M. PIER bei höheren Temperaturen zu beschränken. Hierbei wäre es freilich vielleicht richtiger gewesen, als Bezugswert für die PIERSchen Beobachtungen nicht den älteren MOISSANSchen Wert bei 0°, sondern den neueren von JAQUEROD und TOURPAIN herrührenden zu wählen. Dann ergibt sich aber, dass die mittels der D. BERTHELOT-schen Gleichung berechneten Gasdichten oberhalb 50° C mit Ausnahme je eines Wertes von JAHN und LUDWIG durchweg zu hoch liegen. Es gewinnt nach Anbringung der erwähnten Korrektur an den PIERSchen Werten sogar den Anschein, als ob der CALLENDARSche Exponent vielleicht noch etwas grösser, keineswegs aber kleiner als 2·6 sei.

Ich vermag hiernach die von Herrn PARTINGTON ausgeübte Kritik nicht als zutreffend anzuerkennen und halte unsere Ergebnisse in vollem Umfange aufrecht.

<sup>1)</sup> Z. B. EUCKEN und MEYER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929. <sup>2)</sup> Vgl. auch Handbuch für Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, insbesondere S. 404 und 467.

<sup>3)</sup> Bei dem etwa die gleiche Siedetemperatur wie das  $Cl_2$  besitzenden  $NH_3$  wurde der Exponent 2·87 gefunden; beim  $Cl_2$  muss derselbe etwas niedriger sein, da beim  $NH_3$  ein wenn auch schwacher Dipol vorhanden ist, der den Exponenten etwas erhöht.

### Vorläufige Mitteilung.

## Über das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen<sup>1).</sup>

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 15. 3. 30.)

Es wird einen Einfluss von der räumlichen Anordnung der Atome auf das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum des Chlors nachgewiesen.

Der Verfasser hat früher gezeigt<sup>2)</sup>, dass anorganische, komplexe Verbindungen, wie z. B.  $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ , die in zwei raumisomeren Formen existieren, verschiedene *K*-Absorptionsspektren des Chlors geben, je nachdem die cis- oder die trans-Verbindung untersucht wird. Man könnte nun annehmen, dass organische Chlorverbindungen ähnliche Erscheinungen geben sollten. Es hat sich auch gezeigt, dass dies der Fall ist.

Die genannten anorganischen Verbindungen geben Absorptionsspektren mit zwei deutlich getrennten Kanten, von denen die langwelligste einer Einwirkung seitens der räumlichen Anordnung der Atome unterliegt. Die organischen Chlorverbindungen geben ebenfalls zwei Kanten. Es hat sich aber gezeigt, dass hier die kurzwelligste

Tabelle.

Substanz		<i>K</i> <sub>1</sub> in X.E.	<i>K</i> <sub>2</sub> in X.E.
meso-Dichlorbernsteinsäure	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>	4387·5	4377·3
	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>		
<i>rac</i> -Dichlorbernsteinsäure	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>	4387·4	4378·6
	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOII</i>		
<i>d</i> -Dichlorbernsteinsäure	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>	4387·2	4378·6
	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>		
<i>l</i> -Dichlorbernsteinsäure	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>	4387·2	4378·4
	<i>Cl</i> · <i>CH</i> · <i>COOH</i>		
Monochlorfumarsäure	<i>Cl</i> · <i>C</i> · <i>COOII</i>	4386·8	4377·5
	<i>HOOC</i> · <i>C</i> · <i>H</i>		
Monochlormaleinsäure	<i>Cl</i> · <i>C</i> · <i>COOII</i>	4387·4	4378·9
	<i>H</i> · <i>C</i> · <i>COOH</i>		

<sup>1)</sup> Vgl. Rep. of the 18. Scand. Nat. Cong. in Copenhagen. 1929.      <sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 650. 1927.

Kante beeinflusst wird. Bis jetzt sind nur die vier isomeren Dichlorbernsteinsäuren und die Monochlorfumarsäure und Monochlormaleinsäure untersucht<sup>1)</sup>. Die Resultate der Wellenlängenmessungen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Ganz wie man erwarten konnte, geben die beiden aktiven Formen und die Racemform identische Resultate. Die meso-Säure gibt aber einen kleineren Wellenlängenwert für die kurzwellige Kante. Für die Chlorfumar- und die Chlormaleinsäure gelten ähnliche Verhältnisse, indem das Fumarsäurederivat den kleineren Wert gibt. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen der meso-Dichlorbernsteinsäure und der Chlorfumarsäure. Hervorzuheben ist auch, dass für alle diese Verbindungen die Wellenlänge der weichen Kante konstant ist.

Sobald die jetzt im Gange befindlichen Untersuchungen von einer ganzen Reihe anderer Verbindungen abgeschlossen sind, sollen die Resultate näher diskutiert werden.

---

<sup>1)</sup> Die Substanzen sind mir von Herrn Prof. Dr. B. HOLMBERG, Stockholm, gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier meinen herzlichsten Dank sage.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

12. März 1930.

# Über die Dipolmomente von Butylhaloiden.

Von  
Adolf Parts.

(Eingegangen am 22. 2. 30.)

Die Dielektrizitätskonstanten (DK) der Butylhaloidlösungen in Benzol werden nach der Schwebungsmethode bei  $20\cdot0^\circ$  und zum Teil bei  $10\cdot0^\circ$ ,  $30\cdot0^\circ$  und  $50\cdot0^\circ\text{C}$  gemessen. Daraus werden die Dipolmomente von 12 Butylhaloiden berechnet.

Die Messungen der DK in vorliegender Arbeit sind mit der in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Apparatur gemacht worden. In jener Arbeit findet sich auch das Nötige über die Ausführung der Messungen.

Zur Erzielung einer besseren Dichtung wurde der hierbei benutzte Flüssigkeitskondensator (Fig. 2, loc. cit.) umgebaut. Die Schraubenmutter, die die isolierte innere Belegung des Kondensators trägt, wurde durch einen im Durchmesser vergrösserten Messingring ersetzt und auch der obere, leere Teil des Flüssigkeitskondensators entsprechend erweitert. Der am äusseren Zylinder des Flüssigkeitskondensators festgelötete Messingring wurde mit einer Aushöhlung versehen, in welche die kleine Nute des oberen Ringes genau passte. Als Dichtung kommt zwischen Aushöhlung und Nute ein dünner Bleiring. Die beiden Messingringe werden mit Hilfe von acht Schrauben aneinander geschaubt.

Die Kapazität des Flüssigkeitskondensators bestimmte ich bei  $20\cdot0^\circ\text{C}$  aus der Leerkapazität (Luft) und der Kapazität mit Benzol zu  $118\cdot5\text{ cm.}$  Dabei, wie auch bei allen anderen Bestimmungen nahm ich nach Messungen von HARTSHORN und OLIVER<sup>2)</sup> die DK des Benzols zu  $2\cdot282_0$  an.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der DK muss man die Änderung der Flüssigkeitskondensatorkapazität mit der Temperatur kennen. Dazu kann man bei bestimmten Temperaturen die Leerkapazitäten mittels einer Flüssigkeit, deren DK man kennt, be-

<sup>1)</sup> A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) 4, 227. 1929. <sup>2)</sup> L. HARTSHORN und D. A. OLIVER, Proc. Roy. Soc. London (A) 123, 664. 1929.

stimmen. Dabei würde aber der Unterschied in der Kapazität auch bei der maximalen Temperaturdifferenz von 10·0° bis 50·0° als eine kleine Differenz zweier verhältnismässig grosser Zahlen (etwa 0·85 cm gegen etwa 120 cm) zu stark mit experimentellen Fehlern behaftet sein. Ausserdem ist man für den Wert der DK von Benzol, das hier als Vergleichsflüssigkeit in Betracht kommt, in Abhängigkeit von der Temperatur zu keinem eindeutigen Schluss gekommen<sup>1)</sup>. Die Änderungen der Kapazität mit der Temperatur beim leeren Kondensator kann man nicht ohne weiteres zur Bestimmung des mit einer Lösung gefüllten verwenden, weil die Kapazität des Flüssigkeitskondensators sich aus einem mit Luft bzw. Benzol gefüllten Teil und einem mit Isolierstoffen — Glas, Hartpapier, Hartgummi — gefülltem zusammensetzt. Es wurde deshalb zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit der DK der folgende Weg eingeschlagen: Die Polarisation des Benzols wird als temperaturunabhängig betrachtet und aus dem Wert  $\epsilon = 2\cdot282_0$  bei 20·0° zu 26·58<sub>4</sub> angenommen. Mit dieser Annahme werden die DK des Benzols bei 10·0° und 50·0° berechnet. Aus den am Messkondensator mit Benzolfüllung des Flüssigkeitskondensators bei 10·0° bis 50·0° abgelesenen Werten wird die effektive Temperaturabhängigkeit des leeren Flüssigkeitskondensators zu 0·2186 cm pro 10·0° gefunden (direkt — mit leerem Kondensator — gemessen 0·2756 cm). Mit diesem Wert für die Temperaturabhängigkeit der Kapazität des Flüssigkeitskondensators und der gleichzeitigen Annahme der Konstanz der Polarisation des Benzols sind die Polarisationen der gelösten Stoffe berechnet worden.

Während der Messungen, die die Temperaturabhängigkeit der DK bestimmen sollten, diente Benzol von 10·0° als Bezugssubstanz, dagegen wurde sonst zu demselben Zweck Benzol von 20·0° benutzt.

Das zu den Messungen benutzte Benzol war ein Mercksches Präparat „pro analysi“. Ich trocknete es durch Kochen unter Rückflusskühlung mit Phosphorpentoxyd und fraktionierte danach. Der innerhalb von 0·05° übergehende Teil wurde benutzt.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse dargestellt. In der ersten Spalte ist unter M.-B. der Molenbruch des gelösten Butylhaloids angegeben, in der zweiten Spalte unter  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden, in der dritten Spalte unter  $d_4^t$  der aus zwei Bestimmungen resultierende Mittelwert der Dichte, in der vierten Spalte

---

<sup>1)</sup> H. SACK, Ergebni. d. exakt. Naturw. 8, 307. 1929.

unter  $\epsilon$  der gemessene Wert der DK der Lösung, in der fünften Spalte unter  $P_{12}$  die Polarisation der Lösung und in der sechsten Spalte unter  $P_2$  die Polarisation des gelösten Butylhaloids. Unter einer jeden Tabelle befindet sich der für unendliche Verdünnung der betreffenden Verbindung extrapolierte Wert der Polarisation.

### *n*-Butylchlorid.

*n*-Butylchlorid wurde aus *n*-Butylalkohol und Chlorwasserstoffsäure nach NORRIS und TAYLOR<sup>1)</sup> bereitet. Das mit Wasser und Sodalösung bis zum Verschwinden der Chlorionenreaktion gewaschene Produkt wurde mit Calciumchlorid getrocknet und bei gewöhnlichem Druck mit WIDMERSCHER Kolonne destilliert. Von der innerhalb 0-3° übergehenden Verbindung wurden zwei Fraktionen benutzt, deren Lösungen bezüglich der DK keinen Unterschied zeigten.

Tabelle 1. *n*-Butylchlorid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00417	10.0	0.8895	2.327 <sub>1</sub>	26.93 <sub>2</sub>	110.1
0.00417	30.0	0.8684	2.280 <sub>5</sub>	26.90 <sub>9</sub>	104.1
0.00417	50.0	0.8467	2.239 <sub>8</sub>	26.88 <sub>5</sub>	98.8
0.0104	10.0	0.8895	2.361 <sub>2</sub>	27.43 <sub>9</sub>	108.8
0.0104	30.0	0.8684	2.310 <sub>8</sub>	27.38 <sub>1</sub>	103.2
0.0104	50.0	0.8467	2.260 <sub>7</sub>	27.32 <sub>8</sub>	98.1
0.0206	10.0	0.8895	2.415 <sub>5</sub>	28.23 <sub>7</sub>	106.8
0.0206	30.0	0.8684	2.359 <sub>5</sub>	28.13 <sub>5</sub>	101.9
0.0206	50.0	0.8467	2.304 <sub>6</sub>	28.04 <sub>5</sub>	97.5
0.0302	10.0	0.8895	2.468 <sub>8</sub>	29.00 <sub>1</sub>	106.6
0.0302	30.0	0.8684	2.406 <sub>1</sub>	28.84 <sub>3</sub>	101.4
0.0302	50.0	0.8468	2.344 <sub>7</sub>	28.68 <sub>8</sub>	96.2
0.0497	10.0	0.8895	2.579	30.54	106.2
0.0497	30.0	0.8684	2.500	30.24	100.2
0.0497	50.0	0.8468	2.428	30.00	95.4
0.1055	10.0	0.8897	2.884	34.50	101.6
0.1055	30.0	0.8686	2.779	34.10	97.8
0.1055	50.0	0.8470	2.679	33.71	94.1

$$P_{\infty}^{10} = 111$$

### 2-Butylchlorid.

2-Butylchlorid wurde ebenfalls nach NORRIS und TAYLOR<sup>1)</sup> bereitet. Reinigung analog der bei *n*-Butylchlorid beschriebenen. Die Verbindung destillierte innerhalb 0-5°. Zwei Fraktionen zeigten keinen Unterschied in der DK ihrer benzolischen Lösungen.

<sup>1)</sup> J. F. NORRIS und H. B. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. 46, 753. 1924.

Tabelle 2. 2-Butylchlorid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00524	10.0	0.8893	2.336 <sub>8</sub>	27.07 <sub>9</sub>	121.0
0.00524	30.0	0.8682	2.289 <sub>1</sub>	27.04 <sub>4</sub>	114.3
0.00524	50.0	0.8465	2.241 <sub>7</sub>	27.01 <sub>7</sub>	109.2
0.0100	10.0	0.8892	2.365 <sub>9</sub>	27.51 <sub>2</sub>	119.4
0.0100	30.0	0.8681	2.314 <sub>6</sub>	27.44 <sub>5</sub>	112.7
0.0100	50.0	0.8464	2.264 <sub>7</sub>	27.39 <sub>6</sub>	107.8
0.0211	10.0	0.8891	2.434 <sub>3</sub>	28.50 <sub>8</sub>	117.8
0.0211	30.0	0.8680	2.376 <sub>3</sub>	28.38 <sub>9</sub>	112.1
0.0211	50.0	0.8463	2.320 <sub>6</sub>	28.29 <sub>9</sub>	107.9
0.0298	10.0	0.8889	2.485 <sub>9</sub>	29.24 <sub>5</sub>	115.9
0.0298	30.0	0.8679	2.421 <sub>9</sub>	29.07 <sub>7</sub>	110.2
0.0298	50.0	0.8462	2.360 <sub>3</sub>	28.93 <sub>4</sub>	105.4
0.0504	10.0	0.8887	2.613	31.00	114.3
0.0504	30.0	0.8677	2.537	30.76	109.5
0.0504	50.0	0.8460	2.463	30.52	104.8
0.0779	10.0	0.8885	2.785	33.24	112.1
0.0779	30.0	0.8674	2.690	32.89	107.6
0.0779	50.0	0.8457	2.600	32.57	103.5

$$P_\infty^{10} = 122$$

## 3-Butylechlorid.

Das Schering-Kahlbaumsche Präparat wurde einmal mit Wasser gewaschen, dann mit gepulvertem Calciumoxyd von Salzsäure befreit, mit Calciumchlorid getrocknet und mit der WIDMERSchen Kolonne bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Verbindung geht innerhalb 0.2° über.

Tabelle 3. 3-Butylchlorid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00990	20.0	0.8784	2.343 <sub>4</sub>	27.53 <sub>3</sub>	122.4
0.0150	20.0	0.8782	2.374 <sub>4</sub>	28.00 <sub>2</sub>	121.1
0.0203	20.0	0.8780	2.406 <sub>8</sub>	28.48 <sub>5</sub>	120.2
0.0286	20.0	0.8776	2.458 <sub>0</sub>	29.24 <sub>1</sub>	119.5
0.0492	20.0	0.8770	2.583	31.02	116.8
0.0801	20.0	0.8758	2.777	33.64	114.7

$$P_\infty = 124$$

## Isobutylchlorid.

Das Schering-Kahlbaumsche Präparat wurde mit Wasser und Sodalösung mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Verbindung geht innerhalb 0.3° über. Zwei verwandte Fraktionen haben gleiche DK.

Tabelle 4. Isobutylchlorid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00482	10.0	0.8895	2.330 <sub>4</sub>	26.98 <sub>1</sub>	108.9
0.00482	30.0	0.8684	2.283 <sub>4</sub>	26.95 <sub>4</sub>	103.3
0.00482	50.0	0.8467	2.236 <sub>4</sub>	26.92 <sub>7</sub>	97.7
0.00986	10.0	0.8894	2.357 <sub>4</sub>	27.38 <sub>7</sub>	108.0
0.00986	30.0	0.8683	2.306 <sub>2</sub>	27.31 <sub>8</sub>	100.8
0.00986	50.0	0.8466	2.257 <sub>5</sub>	27.27 <sub>9</sub>	97.1
0.0201	10.0	0.8893	2.412 <sub>1</sub>	28.19 <sub>3</sub>	106.7
0.0201	30.0	0.8683	2.354 <sub>6</sub>	28.06 <sub>5</sub>	100.3
0.0201	50.0	0.8465	2.300 <sub>2</sub>	27.98 <sub>1</sub>	96.1
0.0292	10.0	0.8893	2.457 <sub>9</sub>	28.85 <sub>7</sub>	104.4
0.0292	30.0	0.8682	2.398 <sub>3</sub>	28.73 <sub>4</sub>	100.2
0.0292	50.0	0.8464	2.338 <sub>6</sub>	28.60 <sub>4</sub>	95.8
0.0505	10.0	0.8891	2.572	30.47	103.5
0.0505	30.0	0.8680	2.500	30.25	99.2
0.0505	50.0	0.8462	2.431	30.07	95.6
0.0782	10.0	0.8890	2.722	32.48	101.9
0.0782	30.0	0.8679	2.634	32.17	98.0
0.0782	50.0	0.8461	2.551	31.90	94.4

$$P_\infty^{10} = 110$$

*n*-Butylbromid.

Das *n*-Butylbromid wurde aus *n*-Butylalkohol und Bromwasserstoffsäure nach KAMM und MARVEL<sup>1)</sup> bereitet. Die Verbindung wurde wie gewöhnlich mit Wasser und mit Sodalösung bis zum Verschwinden der Bromionenreaktion gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Von der innerhalb 0-2° übergehenden Verbindung wurden zwei Fraktionen verwandt, die keinen Unterschied in bezug auf die DK zeigten.

Tabelle 5. *n*-Butylbromid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00537	10.0	0.8916	2.333 <sub>8</sub>	27.05 <sub>1</sub>	113.6
0.00537	30.0	0.8704	2.286 <sub>3</sub>	27.01 <sub>9</sub>	107.6
0.00537	50.0	0.8488	2.239 <sub>1</sub>	26.98 <sub>8</sub>	102.1
0.0103	10.0	0.8938	2.361 <sub>1</sub>	27.46 <sub>5</sub>	112.1
0.0103	30.0	0.8726	2.310 <sub>6</sub>	27.40 <sub>6</sub>	106.4
0.0103	50.0	0.8510	2.260 <sub>9</sub>	27.35 <sub>2</sub>	101.2
0.0191	10.0	0.8981	2.410 <sub>2</sub>	28.18 <sub>8</sub>	110.6
0.0191	30.0	0.8768	2.355 <sub>5</sub>	28.10 <sub>1</sub>	106.0
0.0191	50.0	0.8551	2.301 <sub>6</sub>	28.01 <sub>6</sub>	101.6
0.0292	10.0	0.9029	2.468 <sub>0</sub>	29.02 <sub>8</sub>	110.3
0.0292	30.0	0.8815	2.406 <sub>8</sub>	28.88 <sub>9</sub>	105.5
0.0292	50.0	0.8597	2.347 <sub>0</sub>	28.75 <sub>2</sub>	100.8

1) O. KAMM und C. S. MARVEL, Organic Syntheses, Bd. I, S. 5. New York 1921.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\varepsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.0518	10.0	0.9132	2.593	30.80	107.9
0.0518	30.0	0.8917	2.520	30.59	103.9
0.0518	50.0	0.8697	2.450	30.39	100.0
0.0762	10.0	0.9244	2.726	32.61	105.6
0.0762	30.0	0.9027	2.640	32.32	101.8
0.0762	50.0	0.8805	2.557	32.03	98.0

$$P_\infty^{10} = 114$$

### 2-Butylbromid.

Das von Schering-Kahlbaum bezogene Präparat wurde wie üblich mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum bei etwa 150 mm *Hg* mit WIDMERScher Kolonne destilliert. Die Verbindung destillierte innerhalb 0.3°.

Tabelle 6. 2-Butylbromid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\varepsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.0103	20.0	0.8835	2.846 <sub>0</sub>	27.57 <sub>3</sub>	122.6
0.0148	20.0	0.8856	2.373 <sub>8</sub>	27.99 <sub>3</sub>	121.8
0.0203	20.0	0.8881	2.408 <sub>1</sub>	28.50 <sub>3</sub>	121.1
0.0298	20.0	0.8924	2.467 <sub>1</sub>	29.36 <sub>9</sub>	120.0
0.0491	20.0	0.9012	2.587	31.07	117.9
0.0834	20.0	0.9164	2.806	34.02	115.7

$$P_\infty = 124$$

### 3-Butylbromid.

Das 3-Butylbromid wurde nach NORRIS<sup>1)</sup> aus tertärem Butylalkohol und Bromwasserstoffsäure hergestellt, mit Natriumsulfat getrocknet, nachher mit Natriumbicarbonat vom Bromwasserstoff befreit und nach kurzem Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum bei etwa 130 mm *Hg* destilliert. Die Verbindung geht innerhalb 0.4° über.

Tabelle 7. 3-Butylbromid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\varepsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00912	10.0	0.8925	2.367 <sub>5</sub>	27.57 <sub>0</sub>	134.8
0.00912	30.0	0.8712	2.317 <sub>0</sub>	27.51 <sub>9</sub>	129.2
0.00912	50.0	0.8496	2.267 <sub>0</sub>	27.46 <sub>8</sub>	123.4
0.0146	10.0	0.8945	2.405 <sub>1</sub>	28.13 <sub>9</sub>	133.1
0.0146	30.0	0.8731	2.350 <sub>6</sub>	28.08 <sub>6</sub>	127.4
0.0146	50.0	0.8514	2.297 <sub>4</sub>	27.98 <sub>1</sub>	122.3

<sup>1)</sup> J. F. NORRIS, Am. chem. J. 38, 627. 1907. Chem. Ztrblt. 1908, I, 369.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

M.-B.	<i>t</i>	<i>d</i> <sup>t</sup> <sub>4</sub>	<i>ε</i>	<i>P</i> <sub>12</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub>
0.0180	10.0	0.8957	2.428 <sub>1</sub>	28.48 <sub>5</sub>	132.2
0.0180	30.0	0.8743	2.371 <sub>8</sub>	28.39 <sub>2</sub>	127.1
0.0180	50.0	0.8526	2.316 <sub>6</sub>	28.30 <sub>1</sub>	122.3
0.0300	10.0	0.9002	2.513 <sub>1</sub>	29.72 <sub>7</sub>	131.4
0.0300	30.0	0.8787	2.448 <sub>8</sub>	29.58 <sub>2</sub>	126.5
0.0300	50.0	0.8569	2.385 <sub>3</sub>	29.42 <sub>5</sub>	121.3
0.0493	10.0	0.9067	2.648	31.66	129.6
0.0493	30.0	0.8851	2.570	31.42	124.7
0.0493	50.0	0.8631	2.494	31.18	119.9
0.0766	10.0	0.9162	2.839	34.25	126.6
0.0766	30.0	0.8943	2.742	33.92	122.3
0.0766	50.0	0.8720	2.649	33.58	117.9

$$P_{\infty}^{10} = 136$$

### Isobutylbromid.

Das Schering-Kahlbaumsche Präparat wurde wie üblich behandelt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum bei etwa 150 mm Hg mit der WIDMERSchen Kolonne fraktioniert. Von der zwischen 0.2° übergehenden Verbindung wurden zwei Fraktionen aufgefangen, die sich als gleich erwiesen.

Tabelle 8. Isobutylbromid.

M.-B.	<i>t</i>	<i>d</i> <sup>t</sup> <sub>4</sub>	<i>ε</i>	<i>P</i> <sub>12</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub>
0.0105	20.0	0.8836	2.337 <sub>7</sub>	27.45 <sub>6</sub>	109.6
0.0155	20.0	0.8859	2.362 <sub>9</sub>	27.84 <sub>4</sub>	107.9
0.0202	20.0	0.8881	2.388 <sub>6</sub>	28.23 <sub>3</sub>	108.2
0.0301	20.0	0.8926	2.438 <sub>6</sub>	28.98 <sub>3</sub>	106.3
0.0492	20.0	0.9013	2.538	30.44	105.0
0.0841	20.0	0.9170	2.721	33.00	102.9

$$P_{\infty} = 111$$

### n-Butyljodid.

*n*-Butyljodid wurde nach BOGERT und SLOCUM<sup>1)</sup> aus *n*-Butylalkohol und Jod bereitet, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei gewöhnlichem Druck mit WIDMERScher Kolonne destilliert. Die Verbindung destillierte innerhalb 0.3°. Bei zwei Fraktionen fand sich kein Unterschied der DK.

Tabelle 9. *n*-Butyljodid.

M.-B.	<i>t</i>	<i>d</i> <sup>t</sup> <sub>4</sub>	<i>ε</i>	<i>P</i> <sub>12</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub>
0.00523	10.0	0.8939	2.331 <sub>8</sub>	27.03 <sub>4</sub>	112.4
0.00523	30.0	0.8726	2.286 <sub>0</sub>	27.01 <sub>3</sub>	108.4
0.00523	50.0	0.8510	2.238 <sub>0</sub>	26.98 <sub>2</sub>	102.5

<sup>1)</sup> M. T. BOGERT und E. M. SLOCUM, J. Am. chem. Soc. **46**, 763. 1924.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00986	10.0	0.8982	2.356 <sub>3</sub>	27.41 <sub>6</sub>	111.0
0.00986	30.0	0.8768	2.306 <sub>9</sub>	27.37 <sub>4</sub>	106.7
0.00986	50.0	0.8551	2.258 <sub>0</sub>	27.32 <sub>7</sub>	101.9
0.0199	10.0	0.9077	2.407 <sub>4</sub>	28.19 <sub>9</sub>	107.7
0.0199	30.0	0.8862	2.353 <sub>5</sub>	28.12 <sub>1</sub>	103.8
0.0199	50.0	0.8644	2.299 <sub>7</sub>	28.03 <sub>1</sub>	99.3
0.0296	10.0	0.9166	2.456 <sub>6</sub>	28.95 <sub>0</sub>	106.5
0.0296	30.0	0.8949	2.397 <sub>9</sub>	28.83 <sub>7</sub>	102.7
0.0296	50.0	0.8728	2.340 <sub>7</sub>	28.73 <sub>1</sub>	99.1
0.0509	10.0	0.9360	2.561	30.51	103.7
0.0509	30.0	0.9140	2.495	30.36	100.8
0.0509	50.0	0.8916	2.428	30.18	97.3
0.0797	10.0	0.9622	2.704	32.56	101.6
0.0797	30.0	0.9397	2.621	32.29	98.3
0.0797	50.0	0.9169	2.542	32.03	94.9

$$P_\infty^{10} = 112$$

### 2-Butyljodid.

Die von Schering-Kahlbaum bezogene Verbindung wurde wie üblich gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum mit der WIDMERSCHEN Kolonne bei etwa 150 mm *Hg* destilliert. Die Verbindung destillierte innerhalb 0.3°.

Tabelle 10. 2-Butyljodid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.00966	20.0	0.8876	2.339 <sub>0</sub>	27.49 <sub>2</sub>	120.5
0.0154	20.0	0.8928	2.372 <sub>7</sub>	28.01 <sub>7</sub>	119.6
0.0196	20.0	0.8965	2.396 <sub>4</sub>	28.38 <sub>6</sub>	118.5
0.0296	20.0	0.9056	2.456 <sub>5</sub>	29.29 <sub>8</sub>	118.3
0.0491	20.0	0.9230	2.572	31.01	116.7
0.0796	20.0	0.9499	2.756	33.61	114.8

$$P_\infty = 122$$

### 3-Butyljodid.

Die Verbindung bereitete ich nach NORRIS<sup>1)</sup> aus tertärem Butylalkohol und Jodwasserstoffssäure. Sie wurde einmal mit Eiswasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat und Natriumsulfat getrocknet und mit der WIDMERSCHEN Kolonne im Vakuum bei etwa 120 mm *Hg* destilliert. Die Verbindung geht innerhalb von 0.4° über. Sie ist vollkommen farblos, aber schon während der Bereitung der Lösungen, also nach 10 Minuten, ist schwache Rosafärbung bemerkbar. Es wurde möglichst schnell gearbeitet und zur Vermeidung der durch mögliche Zersetzung bedingten Unsicherheit nur vier Lösungen zur Untersuchung gebracht. Auch beim Aufbewahren im Dunkeln zeigen die Lösungen am anderen Tage kaum bemerkbare Rosafärbung. Alle anderen Jodide zeigen weder in flüssigem Zustand, noch in Lösung nach 3 Tagen irgendwelche Zeichen von Zersetzung.

1) J. F. NORRIS, loc. cit.

Tabelle 11. 3-Butyljodid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.0108	20.0	0.8870	2.348 <sub>1</sub>	27.68 <sub>1</sub>	128.2
0.0197	20.0	0.8937	2.401 <sub>0</sub>	28.55 <sub>1</sub>	126.4
0.0295	20.0	0.9013	2.459 <sub>3</sub>	29.47 <sub>4</sub>	124.5
0.0549	20.0	0.9201	2.608	31.81	121.8
$P_\infty = 130$					

## Isobutyljodid.

Die Verbindung wurde nach BOGERT und SLOCUM<sup>1)</sup> aus Isobutylalkohol und Jod hergestellt, wie üblich gereinigt und im Vakuum bei 17 mm Hg mit der WIDMERSchen Kolonne destilliert. Von der im Temperaturintervall 0-2° übergehenden Verbindung wurden zwei Fraktionen gesammelt, deren Lösungen gleiche DK zeigten.

Tabelle 12. Isobutyljodid.

M.-B.	<i>t</i>	$d_4^t$	$\epsilon$	$P_{12}$	$P_2$
0.0100	20.0	0.8876	2.330 <sub>8</sub>	27.38 <sub>9</sub>	107.1
0.0164	20.0	0.8934	2.361 <sub>8</sub>	27.88 <sub>1</sub>	105.7
0.0197	20.0	0.8964	2.377 <sub>3</sub>	28.12 <sub>8</sub>	104.9
0.0296	20.0	0.9050	2.425 <sub>7</sub>	28.90 <sub>0</sub>	104.8
0.0487	20.0	0.9216	2.517	30.32	103.3
0.0809	20.0	0.9501	2.671	32.61	101.1
$P_\infty = 108$					

Die Durchsicht der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass die Gesamtpolarisation der gelösten Stoffe durchweg mit der Konzentration fällt. Ebenso wird sie mit der Temperaturerhöhung kleiner, wie es auch zu erwarten ist.

Zur Auswertung der Messungen für Dipolmomentbestimmung muss man die reine Dipolpolarisation kennen. Da der exakte Wert der Atompolarisation unbekannt ist, wird aus optischen Daten nur die Elektronenpolarisation für die  $N\alpha_D$ -Linie in Betracht gezogen. Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN sind für *n*-Butylchlorid, -bromid und -jodid entsprechend 25.46, 28.32 und 33.48 gemessen worden. Diese Zahlen werden auf 26, 29 und 34 abgerundet und von der Gesamtpolarisation in Abzug gebracht. Auf diese Weise resultieren für Butylhaloide die folgenden Werte mal  $10^{18}$ .

<sup>1)</sup> M. T. BOGERT und E. M. SLOCUM, loc. cit.

Tabelle 13.

	Butyl-chlorid	Butyl-bromid	Butyl-jodid
normal . . .	1.97	1.97	1.88
iso . . . . .	1.96	1.97	1.87
sekundär . . .	2.09	2.12	2.04
tertiär . . . .	2.15	2.21	2.13

Wenn die Annahme richtig ist, dass in der Reihe Chlorid, Bromid bzw. Jodid die Atompolarisationen bei allen Isomeren praktisch gleich sind, resultiert, wie aus der Tabelle 13 zu ersehen ist, für tertiäre Verbindungen ein grösseres Moment als für sekundäre Verbindungen und für diese ein grösseres als für iso- und normale Verbindungen. Die beiden genannten Verbindungen haben gleiches Dipolmoment. Die Unterschiede in den Werten der Dipolmomente bei Isomeren sind nicht gross, aber sie liegen sicher ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

In normalen und iso-Verbindungen ist das Haloid an ein endständiges, zwei Wasserstoffbindungen und eine Kohlenstoffbindung tragendes Kohlenstoffatom gebunden. Das die beiden Verbindungen keinen Unterschied im Dipolmoment zeigen, steht in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Befund, dass die Länge der Kohlenstoffkette keinen Einfluss auf das von einem Substituenten bedingte Dipolmoment ausübt. Bei sekundären Verbindungen ist das Halogenatom an ein Kohlenstoffatom gebunden, das seinerseits zwei weitere Kohlenstoffbindungen und nur eine Wasserstoffbindung trägt. Bei Tertiärbutylhaloiden sind an dem Kohlenstoffatom, das das Halogenatom trägt, alle drei Bindungen mit weiteren Kohlenstoffatomen besetzt. Offenbar bedingen diese konstitutiven Eigenarten die Unterschiede in der Grösse der Dipolmomente bei verschiedenen Isomeren.

Der Übergang vom Chlorid zum Bromid bedingt keine Änderung des Momentes, wie es auch bei entsprechenden Substituenten im Benzolkern der Fall ist. Bei dem normalen und iso-Jodid ist der Moment um  $0.1 \cdot 10^{-18}$  geringer, als bei den entsprechenden Chloriden oder Bromiden. Bei sekundären und tertiären Verbindungen sind die Momente von Chloriden und Jodiden praktisch gleich, und sie scheinen ein wenig den Momenten von Bromiden nachzustehen. Allgemein kann man sagen, dass bei ein und demselben Isomeriefall die drei Substituenten keine grossen Unterschiede in den Dipolmomenten erzeugen.

Die entsprechenden sechs Halogenide des Propans sind bisher nicht gemessen worden. Nur für Propylchlorid, Propylbromid und Isopropylchlorid hat HÖJENDAHL<sup>1)</sup> die Werte  $2 \cdot 11 \cdot 10^{-18}$ ,  $2 \cdot 15 \cdot 10^{-18}$  und  $2 \cdot 18 \cdot 10^{-18}$  berechnet. Nach demselben Autor haben Äthylchlorid, -bromid und -jodid die Werte  $2 \cdot 06 \cdot 10^{-18}$ ,  $2 \cdot 09 \cdot 10^{-18}$  und  $2 \cdot 00 \cdot 10^{-18}$  — also es sind auch hier keine grossen Unterschiede durch die Wirkung von Substituenten zu beobachten. Diese Ergebnisse der Berechnungen sind von anderen Forschern nicht bestätigt worden<sup>2)</sup>, doch keiner hat zugleich alle drei Halogenide untersucht. Bei den Methansubstituenten besitzt nach Berechnungen HÖJENDAHL'S Methyljodid ein um etwa  $0 \cdot 2 \cdot 10^{-18}$  geringeres Dipolmoment, als das entsprechende Chlorid oder Bromid. Es muss noch experimentelles Material gesammelt werden, um bei einfachen gesättigten Kohlenwasserstoffderivaten über die Wirkung von Halogeniden in bezug auf die Grösse des Dipolmoments vollständige Klarheit zu gewinnen.

Von den hier gegebenen Dipolmomenten hat nur HÖJENDAHL für *n*-Butylchlorid den Wert  $2 \cdot 11 \cdot 10^{-18}$  berechnet. Die Übereinstimmung beider Resultate ist befriedigend, wenn man sich die verschiedenen Bestimmungsmethoden vergegenwärtigt.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation zu Dipolmomentbestimmungen gibt wegen der durch kleine Temperaturintervalle bedingten Unsicherheit nur annähernde Werte. Bildet man für den Molenbruchgehalt 0·01 an gelöster Substanz den Unterschied in der Gesamtpolarisation bei  $10 \cdot 0^\circ$  und  $50 \cdot 0^\circ$ , so berechnen sich daraus die in Tabelle 14 gegebenen Werte für die Dipolmomente.

Tabelle 14.

Verbindung	$P_{\frac{1}{2}}^{10} - P_{\frac{1}{2}}^{50}$	$\mu \cdot 10^{18}$
<i>n</i> -Butylchlorid . . .	10·6	2·0
2-Butylchlorid . . .	10·8	2·0
Isobutylchlorid . . .	10·8	2·0
<i>n</i> -Butylbromid . . .	10·0	1·9
3-Butylbromid . . .	11·4	2·1
<i>n</i> -Butyljodid . . . .	9·0	1·8

Ein Fehler in der Differenz der Polarisation bei  $10 \cdot 0^\circ$  und  $50 \cdot 0^\circ$  um  $\pm 1 \cdot 0$  bedingt in dem Wert des Dipolmoments den Fehler

<sup>1)</sup> HÖJENDAHL, Physikal. Z. 30, 391. 1929. <sup>2)</sup> Siehe zusammenfassend H. SACK, loc. cit.

$\pm 0 \cdot 10 \cdot 10^{-18}$ . Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen also die nach beiden Methoden gewonnenen Werte überein.

### Zusammenfassung.

Die Dipolmomente aller Butylchloride, -bromide und -jodide werden aus den Messungen von DK ihrer Benzollösungen unter der Annahme fehlender Atompolarisation berechnet. Die tertiären Verbindungen haben von den vier Isomeren das grösste Moment. Ihnen folgen die sekundären und dann die normalen und iso-Verbindungen. Die normalen und iso-Verbindungen zeigen keinen Unterschied im Dipolmoment. Der Moment ändert sich nicht beim Übergang von Butylchloriden zu -bromiden. Das normale und Isobutyljodid haben ein um etwa  $0 \cdot 1 \cdot 10^{-18}$  kleineres Moment im Vergleich zu den entsprechenden Chloriden bzw. Bromiden. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation zwischen  $10 \cdot 0^\circ$  und  $50 \cdot 0^\circ$  für sechs Verbindungen berechneten Dipolmomente stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den obigen überein.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1930 in dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Tartu ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. PARIS, spreche ich hier für sein Entgegenkommen und Interesse an der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Tartu (Dorpat), Estland, Physikal.-Chem. Laboratorium d. Universität.

---

# Röntgenuntersuchungen über Molybdän- und Wolfrannitride.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 30.)

Molybdän- und Wolfrannitride, die durch Azotierung von Metallen mit Ammoniak hergestellt waren, sind röntgenographisch untersucht worden. Die stickstoffärteste Phase im System *Mo—N* existiert nur bei erhöhter Temperatur. Die Metallatome dieser Phase sind in einem flächenzentriert tetragonalen Gitter angeordnet. Die nächste Phase ist homogen bei ungefähr 33 Atomproz. Stickstoff. Ihre Metallatome bilden ein Gitter kubischer dichtester Kugelpackung. Es ist möglich, dass die Homogenitätsgebiete dieser zwei Phasen sich bei höheren Temperaturen vereinigen. In der stickstoffreichsten der hergestellten *Mo—N*-Phasen, welche bei 50 Atomproz. Stickstoff homogen ist, sind die Metallatome in einem einfach hexagonalen Gitter angeordnet. Diese Phase ist analog der schon bekannten Phase mit 50 Atomproz. Kohlenstoff im System *W—C*.

Die einzige Phase, die im System *W—N* hergestellt werden konnte, ist wahrscheinlich bei etwa 33 Atomproz. Stickstoff homogen. Die Phase ist analog der bei entsprechender Zusammensetzung homogenen *Mo—N*-Phase. Die Metallatome liegen also in einem Gitter kubischer, dichtester Kugelpackung.

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung von Röntgenuntersuchungen über Nitride, die im hiesigen Institut während der letzten Jahre vorgenommen wurden. Teils konnte man hoffen, dass diese Untersuchung die noch praktisch unbekannten Zusammensetzungen und Homogenitätsgebiete der in den betreffenden zwei Nitridsystemen auftretenden Phasen klarlegen würde, und teils war es die Absicht des Verfassers zu prüfen, ob die von ihm angenommenen Gesetzmässigkeiten bezüglich der Kristallstruktur der Boride, Carbide und Nitride der Übergangselemente auch hier zu treffen<sup>1)</sup>.

Die genannten Gesetzmässigkeiten können so ausgedrückt werden, dass, wenn das Verhältnis Metallatomradius : Metalloidatomradius einen gewissen Wert (etwa 1·7) übersteigt und die Metalloidkonzentration nicht über eine gewisse Grenze geht, die Metallatome der genannten Verbindungen in Gittern dichtester Kugelpackung oder wenig deformierter dichtester Kugelpackung angeordnet sind. Werden

<sup>1)</sup> G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) 6, 221. 1929.

diese Bedingungen nicht erfüllt, so entstehen kompliziertere Gitter. Der Radius des Stickstoffatoms ist so klein (nach GOLDSCHMIDT = 0·71 Å), dass das genannte Verhältnis für alle Nitride von Übergangselementen grösser als 1·7 ist. Man könnte also wenigstens für die stickstoffärmsten Phasen dieser Nitridsysteme erwarten, dass ihre Metallatome in dichtesten Kugelpackungen angeordnet sind. Für alle bisher untersuchten Systeme trifft dies auch zu, und die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die Regel auch für die stickstoffärmsten Phasen der beiden Systeme *Mo-N* und *W-N* gültig ist.

### Das System Molybdän—Stickstoff.

Nitride von Molybdän sind schon mehrmals hergestellt worden. Die Verfasser haben dabei im allgemeinen bestimmte Formeln für ihre Produkte angegeben. Formeln, von denen man sicher sagen kann, dass sie wirklichen Verbindungen nicht entsprechen, sondern nur die Zusammensetzung der erhaltenen undefinierten Produkte wiedergeben.

UHRLAUB<sup>1)</sup> erhitzte *MoCl*<sub>5</sub> in trockenem Ammoniak und erhielt dabei stickstoffhaltige Produkte, die beim Erwärmen bis zur Weissglut metallisches Molybdän lieferten. Wurde Ammoniak über *MoO*<sub>3</sub> geleitet, entstanden bei niedriger Temperatur Produkte, die *Mo*, *O*, *N* und *H* enthielten, bei Rotglut war der Wasserstoff verschwunden und bei Weissglut blieb nur metallisches Molybdän zurück.

A. ROSENHEIM und H. J. BRAUN<sup>2)</sup> erhitzten Molybdäntrichlorid im Ammoniakstrom. Das bei 340° gewonnene, tiefschwarze Produkt enthielt *Mo*, *N*, *H* und *Cl*. Bei höheren Temperaturen wurde der Gehalt an Wasserstoff und Chlor vermindert und bei 760° wurde ein metallglänzendes Pulver erhalten, das nur Molybdän und Stickstoff enthielt. ROSENHEIM und BRAUN teilten diesem Produkt die Formel *Mo*<sub>3</sub>*N*<sub>2</sub> zu. Durch Wasserstoff oder Ammoniak wurde das Produkt bei höherer Temperatur reduziert.

G. C. HENDERSON und J. C. GALLETLY<sup>3)</sup> fanden, dass Molybdän bei 850° mit Ammoniak in Reaktion tritt, wobei ein kleiner Teil des Metalls in Nitrid übergeht. Die Reaktion verläuft viel langsamer, als die Azotierung des Chroms mit Ammoniak.

<sup>1)</sup> UHRLAUB, Pogg. Ann. **101**, 624. 1857 und Diss., Göttingen 1859. <sup>2)</sup> A. ROSENHEIM und H. J. BRAUN, Z. anorg. Ch. **46**, 311. 1905. H. J. BRAUN, Diss., Berlin 1904. <sup>3)</sup> G. C. HENDERSON und J. C. GALLETLY, J. Soc. chem. Ind. **27**, 389. 1908.

Patente der Badischen Anilin- und Soda-fabrik<sup>1)</sup> geben an, dass beim Erhitzen von Molybdänoxyden in einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff Molybdän-nitrid entsteht.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden alle Molybdän-nitride durch Azotierung von mit Wasserstoff erschöpfend reduziertem Molybdän-pulver mit reinem Ammoniak hergestellt.

Das Pulver wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen, das in ein Porzellanrohr gebracht wurde. Nachdem die Luft durch Ammoniak ausgetrieben war, wurde das Rohr in einem Widerstandsrohrofen erhitzt. Die Temperatur des Pulvers wurde durch ein Thermoelement gemessen.

Die erhaltenen Nitride waren äusserlich kaum von dem Molybdän-pulver zu unterscheiden. Eine qualitative Messung zeigte auch, dass ihr elektrisches Leitvermögen von derselben Grössenordnung war, wie bei dem als Ausgangsmaterial dienenden reinen Metallpulver.

Der Stickstoffgehalt der Nitride wurde aus der Gewichtszunahme des Pulvers nach der Azotierung ermittelt, nachdem Analysen gezeigt hatten, dass die Nitride keinen Wasserstoff enthielten, und da der analytisch ermittelte Stickstoffgehalt sehr gut mit der Gewichtszunahme in Einklang war.

Es wurde zuerst versucht die Stickstoffanalysen nach der KJELDAHL-Methode auszuführen. Die Nitride waren in kochender, rauchender Schwefelsäure praktisch unlöslich. Wurde aber ein Tropfen Quecksilber zugesetzt, wie bei der Verbrennung von organischen Substanzen, so war die Auflösung nach 1 Stunde stets vollständig. Es zeigte sich aber, dass die mit dieser Methode erhaltenen Stickstoffwerte immer kleiner ausfielen, als man nach den Gewichtszunahmen erwarten sollte. Auch waren die Einzelwerte für dasselbe Präparat immer sehr schwankend. Neue Analysen nach der Mikro-DUMAS-Methode ausgeführt, gaben nun Stickstoffgehalte, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den aus den Gewichtszunahmen berechneten waren und keine unzulässigen Abweichungen zeigten. Man kann das Obige nur dadurch erklären, dass bei der Auflösung der Nitride in Schwefelsäure bei der KJELDAHL-Methode wechselnde Mengen des Stickstoffs in elementarer Form entweichen. Die früheren Analysen der Eisen- und Mangannitride zeigten keine Aneutungen von einem solchen Verhalten.

Es wurden zuerst Azotierungen bei wechselnden Temperaturen, aber sonst ganz gleichen Verhältnissen vorgenommen, um zu sehen, bei welcher Temperatur die Azotierungen vorgenommen werden mussten, um zu maximalen Stickstoffkonzentrationen in mässiger Zeit

<sup>1)</sup> D. R. P. 246554, 250377, 259648, 259649. 1912.

zu führen. Die Azotierungszeit war bei diesen Versuchen immer 4 Stunden. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Stickstoffkonzentrationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.  
Stickstoffkonzentrationen nach 4stündiger Azotierung.

Temperatur in Grad	Atomproz. <i>N</i>	Gewichtsproz. <i>N</i>
400	5.1	0.77
460	8.5	1.34
540	12.6	2.06
625	26.0	4.87
650	28.1	5.40
700	34.3	7.06
725	34.6	7.15
800	31.9	6.40
900	25.8	4.83

Werte wie die in Tabelle 1 sind natürlich ausser von Temperatur und Azotierungszeit auch von anderen Versuchsbedingungen abhängig. Würde man z. B. eine analoge Versuchsreihe bei anderer Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks oder mit anderen Metallmengen ausführen, so würde man sicher etwas verschiedene Werte bekommen. Die Werte werden aber hier mitgeteilt, um den Einfluss der Temperatur auf die Azotierung zu zeigen. Die Stickstoffkonzentration steigt erst wegen der wachsenden Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Bei etwa 725° beginnt aber das gebildete Nitrid zu dissoziieren, und wenn die Temperatur weiter steigt, sinkt die Konzentration des Stickstoffs. Um eine maximale Stickstoffkonzentration zu bekommen, wäre es günstig, bei einer möglichst tiefen Temperatur zu azotieren. Um aber nicht zu kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten zu bekommen, wurden die Azotierungen, bei welchen versucht wurde, die höchstmögliche Stickstoffkonzentration zu bekommen, wenig unterhalb 725°, nämlich bei 700° vorgenommen. Es zeigte sich, dass trotzdem sehr lange Azotierungszeiten notwendig waren, um die stickstoffreichste beobachtete Nitridphase homogen zu bekommen. Bei 700° wurden in verschiedenen Azotierungszeiten folgende Stickstoffmengen (in Atomprozent) aufgenommen: 4 Stunden 34.3%, 8 Stunden 37.8%, 26 Stunden 40.7%, 44 Stunden 44.7%, 70 Stunden 47.3%, 120 Stunden 48.0%.

Wie später erörtert wird, liegt das Homogenitätsgebiet der stickstoffreichsten von den beobachteten Nitridphasen ( $\delta$ ) in der Nähe von

50 Atomproz. Hier ist also auch eine Azotierungszeit von 120 Stunden nicht ganz genügend, um die untere Grenze des Homogenitätsgebiets zu erreichen. Diese Bildungsgeschwindigkeit muss im Vergleich mit der von z. B. Chrom-, Mangan- und Eisennitriden als sehr gering bezeichnet werden. Bei diesen drei Metallen war die höchste Stickstoffkonzentration, die man überhaupt bekommen konnte, bereits in 4 Stunden erreicht, trotzdem die Korngrösse, wenigstens von dem damals verwendeten Chrom- und Manganpulver, wesentlich grösser war, als die des Molybdänpulvers.

Die Röntgenuntersuchungen wurden mittels der Pulvermethode ausgeführt, wobei drei nach dem Fokussierungsprinzip gebaute Kameras, die zusammen das ganze Ablenkungsgebiet deckten, benutzt wurden. Alle Photogramme wurden mit  $Cr-K$ -Strahlung aufgenommen ( $\lambda_{\alpha_1} = 2 \cdot 2848 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 2 \cdot 2890 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\beta} = 2 \cdot 0805 \text{ \AA}$ ).

Insgesamt wurden drei intermediäre Nitridphasen gefunden, die im folgenden mit  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  bezeichnet sind.

Die Linien der Molybdänphase ( $\alpha$ ) besassen in allen Photogrammen, wo sie sichtbar waren, genau dieselben Lagen wie bei dem reinen Metall. Eine Löslichkeit von Stickstoff in Molybdän ist also nicht wahrnehmbar. Aus den ungewöhnlich scharfen Photogrammen des reinen Molybdänpulvers (Reflexe der  $Cr-K$ -Strahlungsarten  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  — gemäss SIEGBAHNS Bezeichnungen — waren sichtbar) ergab sich die Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus zu  $3 \cdot 139 \text{ \AA}$ .

Von den drei Nitridphasen war  $\beta$  nur bei erhöhter Temperatur beständig. Da ihr Homogenitätsgebiet möglicherweise bei hohen Temperaturen mit dem der  $\gamma$ -Phase zusammenhängt, und da sie, wenn dies der Fall ist, als eine deformierte  $\gamma$ -Phase angesehen werden kann, wird hier die  $\gamma$ -Phase zuerst diskutiert.

#### Die $\gamma$ -Phase.

Da die  $\beta$ -Phase nur bei höherer Temperatur (oberhalb etwa  $600^\circ$ ) beständig ist, zeigten alle Photogramme von Präparaten, die nach der Herstellung nicht weiter behandelt waren, außer Linien der  $Mo$ -Phase ( $\alpha$ ) nur Linien der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Phasen. Nach der Azotierung sank offenbar die Temperatur des Präparats im Ofen so langsam, dass die  $\beta$ -Phase vollständig in  $Mo$  und  $\gamma$ -Phase zerfiel. Auch Präparate, die in evakuierten Quarzröhren bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ$  getempert und dann langsam abgekühlt waren, zeigten keine Spur der  $\beta$ -Phase.

Das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase liegt bei  $600^\circ$  in der Nähe von 33 Atomproz. Stickstoff. Photogramme von einem bei  $600^\circ$  getemperten und dann langsam abgekühlten Präparat mit 31.9 Atomproz. Stickstoff zeigten starke Linien der  $\gamma$ -Phase und äusserst schwache *Mo*-Linien. In Photogrammen von einem gleichartig behandelten Präparat mit 34.6 Atomproz. Stickstoff waren die *Mo*-Linien ganz verschwunden, während in Photogrammen eines Präparats mit 37.8 Atomproz. Stickstoff ausser den Linien der  $\gamma$ -Phase auch deutliche Linien der  $\delta$ -Phase sichtbar waren. Das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase liegt also bei Temperaturen unterhalb  $600^\circ$  irgendwo zwischen 31.9 und 37.8 Atomproz. Stickstoff.

Die Resultate einer Ausmessung der Linien der  $\gamma$ -Phase in einem Photogramm vom Präparat mit 31.9 Atomproz. Stickstoff sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.  
Pulverphotogramm der  $\gamma$ -Phase.  $Cr-K$ -Strahlung.

$I$ beob.	Strahlung	$h k l$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ ber.
m.	$\beta$	1 1 1	0.188	0.1881
st.	$\alpha$	1 1 1	0.226	0.2270
s.	$\beta$	2 0 0	0.250	0.2508
st.	$\alpha$	2 0 0	0.302	0.3026
s.	$\beta$	2 2 0	0.502	0.5016
st.	$\alpha$	2 2 0	0.605	0.6052
s.	$\beta$	3 1 1	0.690	0.6897
s.	$\beta$	2 2 2	0.754	0.7524
st.	$\alpha$	3 1 1	0.832	0.8322
m.	$\alpha$	2 2 2	0.908	0.9078

Das Photogramm lässt sich kubisch unter Verwendung folgender Konstanten indizieren: Für  $Cr-K\alpha$  0.07565; für  $Cr-K\beta$  0.06270. Die Kantenlänge des Elementarkubus wird demnach gleich  $4.155 \text{ \AA}$ . Die Struktur der  $\gamma$ -Phase wird erst diskutiert werden, wenn einiges über die Grenzen des Homogenitätsgebiets gesagt ist.

Bei dem genau wie das obige behandelten Präparat mit 37.8 Atomproz. Stickstoff, wo also die  $\gamma$ -Phase im Gleichgewicht mit der  $\delta$ -Phase stand, wurde die Kantenlänge zu  $4.160 \text{ \AA}$  gemessen. Es existiert also unterhalb  $600^\circ$  eine gewisse Ausdehnung des Homogenitätsgebiets. Bei den nicht homogenisierten Präparaten, die bei  $700^\circ$  azotiert waren, und welche im Zweiphasengebiet zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  lagen, hatte die

Kubuskante der  $\gamma$ -Phase die Länge 4·177 Å. Der entsprechende grössere Stickstoffgehalt an der Phasengrenze hängt wohl teils mit einer Ausbreitung des Homogenitätsgebiets bei höheren Temperaturen, und teils mit den bei den Ammoniakazotierungen herrschenden Stickstoffdrucken, die höher als die Gleichgewichtsdrucke sind, zusammen.

Ein Präparat, das ursprünglich 37·8 Atomproz. Stickstoff enthielt, verlor bei 120stündigem Erhitzen im evakuierten Quarzrohr bei 750° Stickstoff, so dass im Quarzrohr nach der Abschreckung Überdruck vorhanden war. Die Photogramme zeigten dann nur Linien der  $\gamma$ -Phase, bei denen die Kantenlänge des Elementarkubus nunmehr 4·144 Å war. Die gleiche Kantenlänge wurde nach Homogenisierung bei 860° gefunden. Versuche, dasselbe Präparat nach Erhitzen in evakuierten Quarzröhren bei 1250° abzuschrecken, misslangen, da die Quarzröhren, infolge des offenbar hier sehr hohen Überdruckes, bei der Abschreckung explodierten.

Bei einer  $2\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzung des Präparats mit 32·7 Atomproz. Stickstoff auf 1000° wurde kein Stickstoff abgegeben (wenn dieses Präparat im evakuierten Quarzrohr auf 1250° erhitzt wurde, entstand jedoch ein erheblicher Überdruck). Die Photogramme zeigten Linien der  $\gamma$ - und der  $\beta$ -Phase. Die Kubuskante der  $\gamma$ -Phase hatte hier die Länge 4·128 Å. Diese Länge entspricht also der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze der  $\gamma$ -Phase bei 1000°. Sie hat also von 4·155 Å bei 600° bis 4·128 Å bei 1000° abgenommen.

Diese Tatsachen zeigen deutlich, dass das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase sich bei höheren Temperaturen (etwa 700° und aufwärts) gegen die Molybdänseite ausbreitet. Eine Ausbreitung auch gegen höhere Stickstoffgehalte konnte wegen der schon bei 750° eintretenden Stickstoffabgabe nicht festgestellt werden. Die oben genannte grosse Länge der Kubuskante (4·177 Å) in den bei 700° azotierten und nicht weiter behandelnden Präparaten im Zweiphasengebiet zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  entspricht ja, wie schon gesagt, nicht dem Gleichgewichtsdruck, sondern einem Stickstoffdruck, der wahrscheinlich sehr viel höher ist.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase bei niedrigeren Temperaturen (etwa unterhalb 700°) eine geringe Ausdehnung in der Nähe von 33 Atomproz. Stickstoff besitzt. Bei höheren Temperaturen breitet es sich gegen die Molybdänseite aus. In Übereinstimmung hiermit ist es auch in das schematische

Zustandsdiagramm in Fig. 1 eingezeichnet. Die Ähnlichkeit dieses Homogenitätsgebiets mit dem der  $\varepsilon$ -Phase im System  $Mn-N$ <sup>1)</sup> ist auffallend.

Aus der Tabelle 2 sieht man, dass im Pulverphotogramm der  $\gamma$ -Phase nur Reflexe mit ungemischten Indices vorhanden sind. Die weitaus am stärksten streuenden Molybdänatome bilden also sicher ein flächenzentriertes Gitter. Da gemäss der Zusammensetzung der Phase auf vier Molybdänatome ungefähr zwei Stickstoffatome kommen, so können diese letzteren nicht ein mit dem flächenzentrierten Mo-

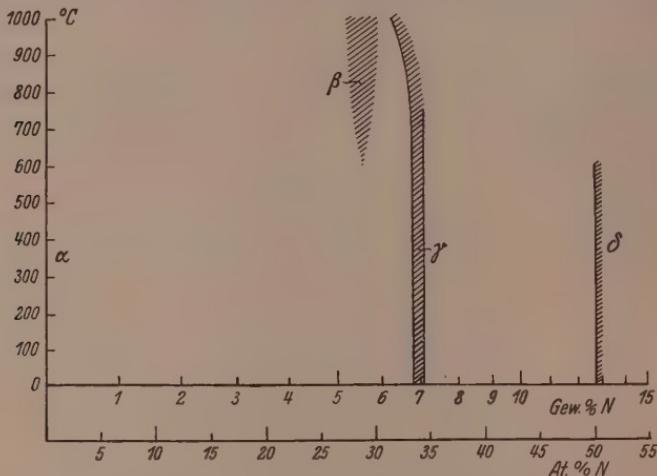


Fig. 1. Schematisches Zustandsdiagramm des Systems  $Mo-N$ .

lybdänatomgitter kongruentes Gitter bilden. Neue Reflexe müssen dann theoretisch im Photogramm erscheinen. Solche neuen Reflexe sind in keinem von den Photogrammen der  $\gamma$ -Phase gefunden worden. Diese Tatsache kann in zwei Weisen gedeutet werden. Entweder sind die Stickstoffatome in den Zwischenräumen des Molybdängitters regellos verteilt, oder ihr Streuvermögen ist im Vergleich zu dem Streuvermögen der Molybdänatome so klein, dass die bei geordneter Verteilung theoretisch notwendigen neuen Reflexe zu schwache Intensitäten besitzen, um sichtbar zu werden.

In der Tabelle 3 sind die für verschiedene Strukturen der  $\gamma$ -Phase berechneten Intensitäten mit den beobachteten verglichen.

1) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) 4, 346. 1929.

Tabelle 3. Vergleich zwischen beobachteten und für verschiedene Strukturen berechneten Intensitäten der Reflexe der  $\gamma$ -Phase.

$hkl$	Beobachtete Intensitäten	Berechnete Intensitäten		
		Ungeordnete N-Atome	Ein N-Atom in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , das andere ohne best. Lage	Die N-Atome in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
100	0	0	0.31	0
110	0	0	0.24	0.94
111	st.	59	54	59
200	st.	31	33	26
210	0	0	0.16	0
211	0	0	0.13	0.52
220	st.	34	37	40
221}	0	0	0.15	0
300}	0	0	0.12	0.47
310	0	0	0.12	0.47
311	st.	68	62	68
222	m.	23	24	19

Es zeigt sich, dass eine Struktur mit ungeordneten Stickstoffatomen in gutem Einklang mit den beobachteten Intensitäten ist. Die Strukturdiskussion muss jedoch weiter geführt werden, um eventuelle andere Möglichkeiten zu untersuchen.

Man kann mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen, dass die flächenzentrierte Elementarzelle des Molybdängitters auch Elementarzelle des gesamten Gitters ist. Sonst würde man mit grösster Wahrscheinlichkeit Reflexe wahrnehmen, die nicht durch die quadratische Form des Molybdängitters gedeutet werden können. Das Streuvermögen der Stickstoffatome ist zwar viel kleiner als das der Molybdänatome, aber die Konzentration der ersteren ist doch so gross, dass eine über die Elementarzelle des Molybdängitters gehende „Überstruktur“ sichtbare Extralinen hervorrufen müsste.

Untersucht man unter der genannten Annahme, welche Strukturen möglich sind, wenn die Stickstoffatome bestimmte Lagen einnehmen, so zeigt sich, dass nur eine Struktur rein strukturtheoretisch möglich ist. Sie kann in den Raumgruppen  $T^1$ ,  $T_d^1$ ,  $O^2$  und  $O_h^4$  vorkommen und besitzt die folgenden Koordinatenwerte:

$$\begin{array}{lll} 4 \text{ Mo: } & 0 \ 0 \ 0 & 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\ & & \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \\ 2 \text{ N: } & \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \end{array}$$

Die für diese Struktur berechneten Intensitäten sind in der dritten Spalte der berechneten Intensitäten in Tabelle 3 wiedergegeben. Hier

müssen also die Linien 1 1 0, 2 1 1 und 3 1 0 als schwache Extralinen erscheinen. Die zu erwartenden Intensitäten sind so gross, dass man ohne Zweifel die Linien in den Photogrammen sehen müsste<sup>1)</sup>. Das Ausbleiben dieser Reflexe macht also die Struktur unwahrscheinlich. Auch ist der zur Verfügung stehende Raum für die Stickstoffatome in den Lagen  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$  sehr klein. Rechnet man mit den grössten beobachteten Dimensionen der  $\gamma$ -Phase ( $a = 4 \cdot 177 \text{ \AA}$ ), so wird trotzdem der Abstand zwischen den Zentren von einem Stickstoffatom in diesen

Lagen und den nächsten Molybdänatomen gleich  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 1 \cdot 81 \text{ \AA}$ . Die Molybdänatome haben wahrscheinlich einen Radius von etwa  $1 \cdot 40 \text{ \AA}$ , was also einen Radiuswert für die Stickstoffatome von nur  $0 \cdot 41 \text{ \AA}$  gibt. Diese Struktur ist also unwahrscheinlich.

Sind die Stickstoffatome ungeordnet, lagern sie sich wohl wahrscheinlich in den grössten Zwischenräumen des Molybdängitters, also in der Lage  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  und damit gleichwertigen Lagen ein. Auch bei den kleinsten beobachteten Dimensionen der  $\gamma$ -Phase ( $a = 4 \cdot 128 \text{ \AA}$ ) ist in diesem Falle der kleinste Zentrumsabstand  $Mo-N$  gleich  $\frac{a}{2} = 2 \cdot 06 \text{ \AA}$ .

Ist der Molybdänatomradius gleich  $1 \cdot 40 \text{ \AA}$ , so bekommt man den sehr wahrscheinlichen Wert  $0 \cdot 66 \text{ \AA}$  für den Stickstoffatomradius.

In den Systemen  $Fe-N$  und  $Mn-N$  wurden zwei untereinander analoge Phasen ( $\gamma'$  bzw.  $\epsilon$ ) gefunden, die bei niedrigeren Temperaturen bei etwa 20 Atomproz. Stickstoff homogen waren<sup>2)</sup>. In diesen beiden Phasen bildeten die Metallatome wie in vorliegender  $Mo-N$ -Phase flächenzentrierte kubische Gitter. Extralinen zeigten aber hier, dass die Stickstoffatome bestimmte Lagen einnahmen. Wenn der Koordinatenanfang in einem Metallatom liegt, sind die Koordinaten des Stickstoffatoms, das in jeder flächenzentrierten Zelle untergebracht werden muss, entweder  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  („Struktur I“) oder  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  („Struktur II“). Zwischen diesen beiden Strukturmöglichkeiten konnte aus den Intensitäten nicht entschieden werden. „Struktur I“ ist aber wegen des geringen Platzes in der Lage  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  weniger wahrscheinlich als „Struktur II“.

<sup>1)</sup> Bei  $Fe_4N$  und  $Mn_4N$ , wo Extralinen gut sichtbar waren, waren ihre berechneten Intensitäten relativ zu denen der stärkeren Linien nicht grösser als hier.

<sup>2)</sup> G. HÄGG, Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. 1929. Z. physikal. Ch. (B) 4, 346. 1929.

Es ist nicht unmöglich, dass die Struktur von diesen zwei Phasen mit der der vorliegenden  $\gamma$ -Phase nahe verwandt ist. Die Metallatome sind ja in derselben Weise gruppiert, und bedeutende Ähnlichkeiten existieren zwischen der Ausbreitung der Homogenitätsgebiete bei dieser letzten Phase und der  $\varepsilon$ -Phase im System  $Mn-N$ . Die Analogien zwischen den beiden Systemen  $Mo-N$  und  $Mn-N$  erstrecken sich, wie bald gezeigt wird, auch auf die flächenzentriert tetragonalen Hochtemperaturphasen, die für beide Systeme charakteristisch sind und wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit den flächenzentriert kubischen Phasen stehen. Ein Unterschied zwischen den kubischen Phasen besteht in der verschiedenen Zusammensetzung. Bei niedriger Temperatur kommen auf vier Metallatome bei der  $Mn$ -Phase ein Stickstoffatom, aber bei der  $Mo$ -Phase zwei Stickstoffatome.

Addiert man zur  $Fe_4N$ -Struktur I noch ein Stickstoffatom mit der Forderung, dass dieses auch in bestimmter Lage liegen muss, so kann man unter der Voraussetzung, dass die Elementarzelle hierdurch nicht vergrössert wird, nur die oben für die  $\gamma$ -Phase diskutierte Struktur mit Stickstoffatomen in  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$  bekommen. Addiert man zur Struktur II noch ein Stickstoffatom, so kann dieses nicht ohne die Zelle zu vergrössern eine bestimmte Lage einnehmen. Als Resultat erhält man also in diesem Falle eine Struktur, wo die Hälfte der Stickstoffatome in den Lagen  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  im flächenzentrierten Metallatomgitter liegen und die andere Hälfte regellos (wahrscheinlich in der Lage  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  gleichwertigen Lagen) verteilt ist. Die für diese Struktur berechneten Intensitäten widersprechen nicht den beobachteten Intensitäten, wie die zweite Spalte von berechneten Intensitäten in der Tabelle 3 zeigt. Die berechneten Intensitäten für die Linien mit gemischten Indices sind so schwach, dass ihre Unsichtbarkeit dadurch erklärbar ist.

Auch die Struktur, bei der alle Stickstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Molybdängitters ganz regellos verteilt sind, ist sehr nahe mit Struktur II für  $Fe_4N$  verwandt; die Gruppierung der Metallatome um die Stickstoffatome ist dieselbe in den beiden Strukturen.

Kein sicheres Resultat ist bezüglich der Struktur der  $\gamma$ -Phase aus der obigen Diskussion zu gewinnen. Der Verfasser ist aber der Ansicht, dass die meisten Tatsachen für eine wenigstens teilweise regellose Verteilung der Stickstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Molybdängitters (die Lage  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  und die damit gleich-

wertigen Lagen) sprechen. Ob alle Stickstoffatome oder nur die Hälfte regellos verteilt sind, ist nicht möglich zu entscheiden. Die Struktur wird in beiden Fällen mit der für  $Fe_4N$  und  $Mn_4N$  wahrscheinlichsten sehr nahe verwandt. Die Verwandtschaft der Strukturen kann in der Weise ausgedrückt werden, dass sie mehr oder weniger unvollendete Steinsalzstrukturen bilden. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter und die Stickstoffatome plazieren sich, so weit ihre Anzahl genügt, mehr oder weniger regellos auf die Gitterpunkte eines zweiten flächenzentrierten Gitters, das gegen das Metallatomgitter um den Betrag  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  verschoben ist. Die Tatsache, dass die meisten Übergangsmetallnitride von der Formel  $MeN$  Steinsalzstruktur besitzen, deutet ja auch darauf hin, dass die der Steinsalzstruktur entsprechenden Lagen der Stickstoffatome bei diesen Nitriden oft erstrebt werden. Die wahrscheinliche, unvollendete Steinsalzstruktur der Phasen  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  und  $\gamma$  in den Systemen  $Fe-N$ ,  $Mn-N$  und  $Mo-N$  bedeutet, dass bei den genannten Phasen die Stickstoffatome diese Lagen einnehmen, ohne dass eine genügende Anzahl Stickstoffatome vorhanden wäre, um die vollständige Steinsalzstruktur zu bilden.

#### Die $\beta$ -Phase.

Präparate mit 26·0 und 28·1 Atomproz. Stickstoff, die von Temperaturen oberhalb etwa  $600^\circ$  abgeschreckt waren, zeigten immer Linien von den drei Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Waren die Präparate sehr langsam abgekühlt, zeigten sich nur Linien der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phasen. Die  $\beta$ -Phase ist offenbar nur oberhalb  $600^\circ$  stabil und zerfällt auch bei der Abschreckung teilweise in  $\alpha$  und  $\gamma$ , so dass die Präparate dreiphasig werden. Es ist aus diesem Grunde schwer, die Lage des Homogenitätsgebiets der  $\beta$ -Phase genauer festzulegen. Es scheint aber als ob es oberhalb  $600^\circ$  in der Nähe von 28 Atomproz. Stickstoff liegt.

Wenn das Präparat mit 31·9 Atomproz. Stickstoff von Temperaturen oberhalb  $600^\circ$  abgeschreckt wurde, waren in den Photogrammen nur die Linienserien der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  vorhanden. Diese Konzentration liegt wohl bei den entsprechenden Abschreckungstemperaturen (bis  $1000^\circ$ ) im Zweiphasengebiet zwischen  $\beta$  und  $\gamma$ , und die relativ kleine Menge der  $\beta$ -Phase, die hier zerfällt, genügt nicht, um sichtbare Linien der  $\alpha$ -Phase hervorzurufen.

Die Linien der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen in Photogrammen von Präparaten mit 26·0, 28·1 und 31·9 Atomproz. Stickstoff, die von verschiedenen Temperaturen zwischen  $850^\circ$  und  $1000^\circ$  abgeschreckt waren,

besasssen immer dieselben Lagen. Bei Abschreckungstemperaturen unterhalb 850° waren die Linienlagen vielleicht etwas verändert, aber da die Linien hier mehr diffus waren, konnten die Photogramme nicht genau ausgemessen werden. Offenbar gelang es bei Abschreckungen von diesen tieferen Temperaturen nicht so vollständig, die herrschenden Gleichgewichte zu fixieren.

Das im Zustandsdiagramm (Fig. 1) eingezeichnete Homogenitätsgebiet der  $\beta$ -Phase soll nur eine oberhalb 600° und bei etwa 28 Atomproz. Stickstoff stabile Phase andeuten.

Auf allen Photogrammen, wo Linien der  $\beta$ -Phase sichtbar waren, befanden sich auch Linien der  $\gamma$ -Phase. Aus diesen Photogrammen sah man unmittelbar den nahen Zusammenhang zwischen den Strukturen der beiden Phasen. Alle Linien der  $\gamma$ -Phase, welche nicht Reflexe an der Oktaederfläche waren, waren von zwei nahe aneinander liegenden Linien der  $\beta$ -Phase umgeben. In der Nähe der Oktaederreflexe 1 1 1 und 2 2 2 waren keine neuen Linien zu sehen. Aus diesen Tatsachen und aus den Intensitätsverhältnissen der Linien der  $\beta$ -Phase konnte man schliessen, dass diese eine von der Struktur der  $\gamma$ -Phase wenig abweichende tetragonal flächenzentrierte Struktur besass. Die Reflexe der Oktaederflächen werden dann nicht aufgespalten und das Zusammenfallen der Linien 1 1 1 und 2 2 2 der beiden verschiedenen Phasen zeigt, dass der Netzebenenabstand der Fläche 1 1 1 in den beiden Phasen derselbe ist.

In Tabelle 4 ist das Resultat einer Ausmessung eines Photogramms wiedergegeben, das von einem von 1000° abgeschreckten Präparat mit 31·9 Atomproz. Stickstoff erhalten wurde.

Die Lagen der Linien der  $\gamma$ -Phase entsprechen den Konstanten 0·0767 für  $Cr-K\alpha$ -Strahlung und 0·0635 für  $Cr-K\beta$ -Strahlung. Hieraus berechnet sich die Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarkubus zu 4·128 Å.

Die quadratischen Formen der  $\beta$ -Phase in diesem Photogramm sind:

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = 0.0748 (h^2 + k^2) + 0.0810 l^2 \dots \dots Cr-K\alpha,$$

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = 0.0621 (h^2 + k^2) + 0.0670 l^2 \dots \dots Cr-K\beta.$$

Die Dimensionen der tetragonalen Elementarzelle der  $\beta$ -Phase berechnen sich hieraus zu  $a = 4.180$  Å,  $c = 4.016$  Å. Das Achsenverhältnis  $\frac{c}{a}$  wird = 0·961.

Tabelle 4. Pulverphotogramm von einem Präparat im Zweiphasengebiet zwischen den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen. Cr-K-Strahlung.

$I$ beob.	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	Tetr. Phase ( $\beta$ )		Kub. Phase ( $\gamma$ )	
			$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	$\beta$	0.191	1 1 1	0.191	1 1 1	0.191
st.	$\alpha$	0.230	1 1 1	0.231	1 1 1	0.230
s.	$\beta$	0.248	2 0 0	0.248	—	—
s.	$\beta$	0.253	—	—	2 0 0	0.254
st.	$\alpha$	0.299	2 0 0	0.299	—	—
st.	$\alpha$	0.306	—	—	2 0 0	0.306
s.	$\alpha$	0.323	0 0 2	0.323	—	—
s.s.	$\beta$	0.509	—	—	2 2 0	0.508
s.s.	$\beta$	0.516	2 0 2	0.516	—	—
s.	$\alpha$	0.598	2 2 0	0.598	—	—
m.	$\alpha$	0.615	—	—	2 2 0	0.614
m.	$\alpha$	0.623	2 0 2	0.622	—	—
s.s.	$\beta$	0.688	3 1 1	0.688	—	—
s.s.	$\beta$	0.697	—	—	3 1 1	0.6985
s.s.	$\beta$	0.763	2 2 2	0.765	2 2 2	0.762
m.	$\alpha$	0.830	3 1 1	0.829	—	—
m.	$\alpha$	0.842	—	—	3 1 1	0.844
s.s.	$\alpha$	0.879	1 1 3	0.879	—	—
m.	$\alpha$	0.921	2 2 2	0.922	2 2 2	0.920

Die Tabelle zeigt auch, dass die Linien der  $\beta$ -Phase einer flächenzentriert tetragonalen Translationsgruppe entsprechen; nur Linien mit ungemischten Indices sind vorhanden. Die Molybdänatome bilden also ein solches Gitter mit den obigen Dimensionen. Das Achsenverhältnis, das nahe gleich Eins ist, zeigt, dass das Gitter als eine wenig deformierte kubische Kugelpackung angesehen werden kann. Die Lagen der Molybdänatome sind also nur wenig von denen in der  $\gamma$ -Phase verschieden.

Der kleinste Zentrumabstand zwischen benachbarten Molybdänatomen ist bei den obigen Dimensionen gleich  $2 \cdot 899 \text{ \AA}$ , einem kleinsten Wirkungsradius von  $1 \cdot 45 \text{ \AA}$  entsprechend.

Von einer etwaigen regelmässigen Gruppierung der Stickstoffatome konnte kein Anzeichen gefunden werden. Keine Extrareflexe sind sichtbar und die Intensitäten der beobachteten Reflexe stimmen mit den für eine regellose Gruppierung der Stickstoffatome berechneten überein.

Die  $\beta$ -Phase zeigt sich offenbar in allen Teilen analog der Hochtemperaturphase  $\delta$  im System  $Mn-N$ . In beiden Fällen handelt es sich um Hochtemperaturphasen, wo die Metallatome in flächen-

zentriert tetragonalen Gittern mit Achsenverhältnissen nahe gleich Eins verteilt sind, und in beiden Fällen stehen diese Phasen in nahem Zusammenhang mit den nachfolgenden stickstoffreicherem Phasen, die auch untereinander analog sind.

Die Gleichheiten zwischen den Strukturen und Homogenitätsgebieten der zwei stickstoffärmsten intermediären Phasen ( $\beta$  und  $\gamma$ ) im System  $Mo-N$  mit den zwei stickstoffärmsten Phasen ( $\delta$  und  $\varepsilon$ ) im System  $Mn-N$  sind erwähnenswert. Im letztgenannten System stehen wahrscheinlich die zwei Phasen in einem gewissen Zusammenhang mit der flächenzentriert tetragonalen Hochtemperaturmodifikation ( $\gamma$ ) des Mangans, und man kann sich jetzt fragen, ob die analogen Phasen des Systems  $Mo-N$  die Existenz einer ähnlichen Molybdänmodifikation andeuten. In der Tat ist schon von T. TAKEI und T. MURAKAMI<sup>1)</sup> anlässlich einer thermischen und mikroskopischen Untersuchung des Systems  $Fe-Mo$  die Möglichkeit der Existenz einer Hochtemperaturmodifikation von Molybdän angedeutet. Da Messungen von E. C. BROM<sup>1)</sup> über die elektrische Leitfähigkeit von  $Mo$ -Drähten bis  $2000^{\circ}C$  keine Diskontinuitäten zeigen, ist es wahrscheinlich, dass die Umwandlung in eine eventuelle Hochtemperaturmodifikation bei noch höherer Temperatur stattfindet.

#### Die $\delta$ -Phase.

Wie schon erwähnt wurde, werden in Photogrammen von Präparaten mit 37.7 Atomproz. Stickstoff Linien einer höheren Nitridphase ( $\delta$ ) sichtbar. Sie werden mit steigendem Stickstoffgehalt stärker, und bei 48.0 Atomproz. Stickstoff sind die Linien der  $\gamma$ -Phase fast verschwunden. Präparate mit höheren Stickstoffkonzentrationen wurden nicht erhalten. Aus den Intensitätsverhältnissen der zu den zwei Phasen gehörenden Linienserien kann man aber schliessen, dass die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der  $\delta$ -Phase bei einer nur unbedeutend höheren Stickstoffkonzentration liegen muss. Es ist schon darum sehr wahrscheinlich, dass diese Grenze bei 50 Atomproz. liegt. Die Struktur der  $\delta$ -Phase macht dieses noch wahrscheinlicher.

Das Resultat einer Ausmessung aller nicht zur  $\gamma$ -Phase gehörenden Linien in Photogrammen von einem Präparat mit 48.0 Atomproz. Stickstoff ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> T. TAKEI und T. MURAKAMI, Sci. Rep. Tôhoku **18**, 135. 1929.  
BROM, Physic. Rev. **13**, 308. 1919.

<sup>1)</sup> E. C.

Tabelle 5. Pulverreflexe der  $\delta$ -Phase.  $Cr-K$ -Strahlung.

$I$ beob.	Strahlung	$h k l$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
(s.s.)	$\alpha$	—	0.095	—
s.	$\beta$	0 0 1	0.138	0.1376
m.	$\alpha$	0 0 1	0.166	0.1661
s.	$\beta$	1 0 0	0.176	0.1765
st.	$\alpha$	1 0 0	0.212	0.2129
m.	$\beta$	1 0 1	0.313	0.3141
s.	$\alpha$	—	0.335	—
st.	$\alpha$	1 0 1	0.378	0.3790
s.s.	$\alpha$	—	0.408	—
s.	$\alpha$	—	0.413	—
s.	$\alpha$	—	0.519	—
s.	$\beta$	1 1 0	0.529	0.5294
(s.s.)	$\beta$	0 0 2	0.5515	0.5504
st.	$\alpha$	1 1 0	0.637	0.6386
m.	$\alpha, \beta$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 0 0 2 \\ \beta 1 1 1 \end{array} \right\}$	0.666	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6645 \\ 0.6670 \end{array} \right\}$
s.	$\beta$	2 0 0	0.706	0.7059
s.	$\beta$	1 0 2	0.727	0.7269
st.	$\alpha$	1 1 1	0.805	0.8047
s.	$\beta$	2 0 1	0.842	0.8435
m.	$\alpha$	2 0 0	0.851	0.8514
st.	$\alpha_1$	1 0 2	0.876	0.8774
st.	$\alpha_2$	1 0 2	0.879	

Es zeigte sich sofort, dass die Interferenzen einer quadratischen Form vom hexagonalen Typus zugeordnet werden können. Die quadratischen Formen sind:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.2129 (h^2 + k^2 + h k) + 0.1661 l^2 \dots Cr-K\alpha,$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.1765 (h^2 + k^2 + h k) + 0.1376 l^2 \dots Cr-K\beta.$$

Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle berechnen sich hieraus zu  $a = 2.860 \text{ \AA}$  und  $c = 2.804 \text{ \AA}$ . Das Achsenverhältnis  $\frac{c}{a}$  wird gleich 0.980.

Die  $\delta$ -Phase ist offenbar ganz analog der von WESTGREN und PHRAGMÉN<sup>1)</sup> beschriebenen Wolframcarbidphase mit der Zusammensetzung WC. In diesem Carbid sind die Wolframatome in einem einfachen hexagonalen Gitter mit den Dimensionen  $a = 2.901 \text{ \AA}$  und

1) A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Z. anorg. Ch. 156, 27. 1926.

$c = 2 \cdot 830 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 0.975$ ) angeordnet. Wegen des geringen Strahlungsvermögens der Kohlenstoffatome im Vergleich mit dem der Wolframatome konnte aus den Röntgendiffraktionsdaten nichts über die Lagerung der Kohlenstoffatome ausgesagt werden. Die Verfasser waren aber der Ansicht, dass, unter Voraussetzung regelmässiger Lagerung, das Kohlenstoffatom im Elementarprisma die Koordinaten  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  besitzt, und also im grössten freien Raum zwischen den Wolframatomen liegt<sup>1)</sup>.

Die oben geäusserte Vermutung, dass die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der  $\delta$ -Phase bei etwa 50 Atomprozenten liegt, wird durch diese Analogie gestützt. Ob die Phase ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet besitzt oder nicht, lässt sich natürlich nicht sagen, da die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze nicht erreicht werden konnte.

Wegen des bei *MoN* im Vergleich zu *WC* kleineren Unterschieds im Streuvermögen der Metall- und Metalloidatome schien es hier aussichtsvoller, die Lagerung der letzteren zu finden.

In dem Intensitätsverlauf der indizierten Reflexe spricht nichts gegen eine regellose Verteilung der Stickstoffatome. Kontrollphotogramme von *WC* wurden mit *Cr-K*-Strahlung aufgenommen und mit den *MoN*-Photogrammen verglichen, wobei keine Unterschiede in den relativen Intensitäten der beiden Linienserien gefunden werden konnten. Da, wie schon erwähnt wurde, bei *WC* die relativen Intensitäten, wegen des dominierenden Einflusses der Wolframatome, praktisch unabhängig von den Lagen der Kohlenstoffatome sind, zeigt dieses Resultat, dass bei *MoN* die relativen Intensitäten nicht einer regellosen Verteilung der Stickstoffatome widersprechen. Andererseits bedingt eine regelmässige Lagerung der Stickstoffatome nicht notwendigerweise so grosse Intensitätsänderungen, dass man sie beobachten kann. Der Intensitätsverlauf der indizierten Reflexe gestattet also keine Schlüsse auf die Lagerung der Stickstoffatome.

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, enthält das Photogramm der  $\delta$ -Phase fünf schwache oder sehr schwache Linien, die nicht in die quadratische Form eingeordnet werden können. Sie können vielleicht

<sup>1)</sup> Eine aus Raumerfüllungsgründen noch wahrscheinlichere Struktur besitzt die doppelte Elementarlänge in der  $c$ -Richtung und die zwei C-Atome in den Lagen  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$  und  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ , und ist also eine Nickelarsenidstruktur mit dem ungewöhnlich grossen Achsenverhältnis  $\frac{c}{a} = 1.95$ .

durch etwaige Verunreinigungen verursacht sein, aber können auch ein Zeichen dafür sein, dass die Stickstoffatome bestimmte Plätze einnehmen und in einem Gitter liegen, das nicht mit dem Molybdän-gitter kongruent ist. Die Linien sind in allen Photogrammen, wo die anderen Linien der  $\delta$ -Phase stark sind, sichtbar. Der Verfasser hat versucht, diese Linien zusammen mit den übrigen in eine gemeinsame quadratische Form zu bringen, aber dieser Versuch ist unter Verwendung von wahrscheinlichen Konstanten nicht gelungen.

Zusammenfassend kann man also nur sagen, dass in der  $\delta$ -Phase die Molybdänatome ein einfach hexagonales Gitter bilden, während die Stellung der Stickstoffatome unbekannt ist.

In den grössten Zwischenräumen des Molybdängitters (den Lagen  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  und  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ ) ist für die Unterbringung der Stickstoffatome guter Platz. Der kürzeste Zentrumsabstand  $Mo-N$  wird  $2 \cdot 17 \text{ \AA}$ , und mit einem Radius der Molybdänatome von  $1 \cdot 40 \text{ \AA}$  erhält man für den Stickstoffatomradius den Wert  $0 \cdot 77 \text{ \AA}$ . Der kürzeste Abstand zwischen den Zentren von zwei benachbarten Molybdänatomen ist gleich  $c = 2 \cdot 804 \text{ \AA}$ , einem Molybdänatomradius von  $1 \cdot 402 \text{ \AA}$  entsprechend.

### Das System Wolfram—Stickstoff.

Die älteren in der Literatur vorkommenden Angaben über die Bildung und Herstellung von Wolfrannitriden sind oft sehr widersprechend und beschäftigen sich im allgemeinen mit ganz undefinierten Substanzen, für die trotzdem oft genaue Formeln angegeben werden. In den meisten Fällen sind Produkte untersucht worden, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Wolframchloride oder -oxyde bei erhöhter Temperatur hergestellt sind. Allgemein kann man die Resultate derart zusammenfassen, dass bei niedrigeren Temperaturen anscheinend undefinierte Produkte entstehen, die ausser Wolfram auch Stickstoff und Wasserstoff oder Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Bei Ammoniakbehandlung bei höheren Temperaturen vermindert sich der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff, bis schliesslich reines Nitrid zurückbleibt. Bei etwa  $1000^\circ$  wird auch der Stickstoff angegeben.

Bei Überleitung von Ammoniak über metallisches Wolfram wird nach HENDERSON und GALLETTLY<sup>1)</sup> praktisch kein Nitrid gebildet.

---

<sup>1)</sup> C. G. HENDERSON und J. C. GALLETTLY, J. Soc. chem. Ind. **27**, 387. 1908.

SIEVERTS und BERGNER<sup>1)</sup> fanden, dass auch Stickstoff bei Temperaturen bis 1500° nicht mit Wolfram reagierte. Nach den Erfahrungen bei vorliegender Untersuchung kann man sicher das negative Resultat in diesen beiden Fällen durch die sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit der Nitridbildung erklären. Bei der zuletzt zitierten Arbeit war auch die Oberflächenausbildung des Metalls sehr klein, da die Verfasser Wolfram in Drahtform verwendeten.

LANGMUIR<sup>2)</sup> beschreibt ein Wolfrannitrid mit der Formel  $WN_2$ , das beim elektrischen Erhitzen eines Wolframdrahts auf etwa 2500° in einer Stickstoffatmosphäre entsteht. Die Verbindung, die sich als brauner Niederschlag auf den Wänden des Reaktionsgefäßes absetzt, entsteht wahrscheinlich durch Reaktion zwischen Wolframdampf und Stickstoff. Sie zersetzt sich im Vakuum bei etwa 2100° und liefert mit Wasser Ammoniak und  $WO_3$ .

MITTASCH und FRANKENBURGER<sup>3)</sup> beschreiben in einer neulich erschienenen Arbeit Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf fein zerteiltes Wolfram. Die Versuche zeigten, dass „der Abbau des Ammoniakmoleküls an Wolfram über eine Zwischenverbindung gemäss der Gleichung  $W_x + NH_3 = W_x(NH) + H_2$ , also über ein Wolframimid und weiterhin dann über die Nitridstufe führt. Hierbei tritt im Temperaturgebiet von 250° bis 360° C noch keine messbare Zersetzung des Körpers  $W_x(NH)$  in weitere Abbauprodukte auf, d. h. in diesem Temperaturintervall ist die Imidbildung der praktisch allein sich vollziehende Vorgang.“ Bei Erhitzung der Produkte im Vakuum bei 950° entweicht offenbar der Wasserstoff und der Stickstoff vollständig.

Bei der vorliegenden röntgenographischen Untersuchung wurde fein zerteiltes Wolframpulver (Kahlbaum, reinst, Korndurchmesser 1 bis 3  $\mu$ ) mit Ammoniak in ganz derselben Weise behandelt, wie es mit Molybdän geschehen war. Es wurde schon bei den ersten Versuchen beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hier noch kleiner als bei der Molybdänazotierung war. Vergleichende Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen aber sonst unter denselben Verhältnissen ausgeführt waren, zeigten, dass die günstigste Azotierungs-, temperatur etwa zwischen 700° und 800° lag. Auch bei dieser Tem-

<sup>1)</sup> A. SIEVERTS und E. BERGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2394. 1911.

<sup>2)</sup> I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **35**, 931. 1913.      <sup>3)</sup> A. MITTASCH und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **35**, 920. 1929.

peratur war die Aufnahmgeschwindigkeit äusserst klein. Nur sehr niedrige Stickstoffkonzentrationen wurden gefunden, die mit wachsender Azotierungszeit nur äusserst langsam zunahmen. Der höchste Stickstoffgehalt, der überhaupt erhalten wurde, nämlich 18·2 Atomproz. (1·67 Gewichtsproz.) wurde in einem Präparat gefunden, das 48 Stunden bei 750° azotiert war. Diese Tatsachen erklären, warum mehrere frühere Verfasser überhaupt keine Nitridbildung feststellen konnten.

Bei der Analyse konnte kein Wasserstoff in dem genannten bei 750° azotierten Präparat nachgewiesen werden. Dieses Resultat ist wohl mit den eben erwähnten Erfahrungen von MITTASCH und FRANKENBURGER im Einklang, wonach bei höheren Temperaturen keine Imidbildung bei der Ammoniakazotierung stattfindet.

Die Pulverphotogramme der erhaltenen Präparate zeigten immer nur Linien der Wolframphase zusammen mit Linien einer neuen Phase ( $\beta$ ). Die Linien der Wolframphase besitzen in allen Photogrammen dieselben Lagen. Eine Löslichkeit von Stickstoff in Wolfram konnte also nicht beobachtet werden. Als Wert für die Kantenlänge der raumzentrierten Wolframzelle wurde 3·156 Å gefunden.

#### Die $\beta$ -Phase.

Das Resultat einer Ausmessung der Linien der  $\beta$ -Phase in einem Photogramm von dem stickstoffreichsten Präparat (18·2 Atomproz.) ist in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Pulverreflexe der  $\beta$ -Phase.  $Cr-K$ -Strahlung.

$I$ beob.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	$\beta$	1 1 1	0.192	0.1917
m.	$\alpha$	1 1 1	0.231	0.2310
s.	$\beta$	2 0 0	0.257	0.2556
st.	$\alpha$	2 0 0	0.310	0.3080
s.	$\beta$	2 2 0	0.513	0.5112
m.	$\alpha$	2 2 0	0.6175	0.6161
s.s.	$\beta$	3 1 1	0.703	0.7029
m.	$\alpha$	3 1 1	0.847	0.8471
s.	$\alpha$	2 2 2	0.924	0.9241

Das Photogramm lässt sich kubisch indizieren. Die entsprechenden Konstanten der quadratischen Form werden 0.07701 für  $Cr-K\alpha$ .

Strahlung und 0·06390 für  $Cr-K\beta$ -Strahlung. Nur Reflexe mit ungemischten Indices sind vorhanden. Wenigstens das Wolframatomgitter ist also flächenzentriert kubisch. Die Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarkubus ergibt sich aus den obigen Konstanten zu 4·118 Å.

Da die stickstoffärmste Grenze des Homogenitätsgebiets der  $\beta$ -Phase nicht erreicht werden konnte, ist es nicht möglich, die dieser Grenze entsprechende Stickstoffkonzentration anzugeben. Die relative Intensität der Linien der Wolfram- und der  $\beta$ -Phase in den Photogrammen zeigt aber, dass diese Grenze nahe 33 Atomproz. Stickstoff liegen muss. Die Phase zeigt also offenbar grosse Analogien mit der  $\gamma$ -Phase im System  $Mo-N$ . Die stickstoffärmsten Homogenitätsgrenzen liegen in beiden Fällen bei etwa denselben Stickstoffkonzentrationen und die Metallatome der beiden Phasen bilden Gitter von demselben Typus. Aus den Dimensionen der beiden Phasen kann man schliessen, dass die stickstoffärmsten Homogenitätsgrenzen der beiden Phasen bei etwas verschiedenen Konzentrationen liegen. Die Kantenlänge 4·118 Å der  $\beta$ -Phase ist kleiner als die kleinste gefundene Kantenlänge der  $\gamma$ -Phase im System  $Mo-N$  (4·128 Å). Da die Wolframatome grösser als die Molybdänatome sind, kann man dies nur dadurch erklären, dass die stickstoffärmste Grenze des Homogenitätsgebiets der  $W-N$ -Phase für das beobachtete Temperaturgebiet bei einer kleineren Stickstoffatomkonzentration liegt, als in der analogen  $Mo-N$ -Phase. Ein ganz analoges Verhalten fanden WESTGREN und PHRAGMÉN<sup>1)</sup> bei ihren Untersuchungen an Wolfram- und Molybdäncarbiden. Bei den kohlenstoffärmsten Homogenitätsgrenzen der zwei analogen Carbidphasen von Strukturen hexagonaler dichtester Kugelpackung waren nämlich die Dimensionen der  $W-C$ -Phase kleiner als die der  $Mo-C$ -Phase.

In allen untersuchten Präparaten hatte die Kubuskante der  $\beta$ -Phase die Länge 4·118 Å. Homogenisierungs- und Abschreckungsversuche bei höheren Temperaturen wurden ausgeführt, um zu sehen, ob das Homogenitätsgebiet der  $\beta$ -Phase, wie das der  $\gamma$ -Phase im System  $Mo-N$ , bei höheren Temperaturen nach der Metallseite erweitert wurde und ob auch hier eine tetragonale Phase existierte, aber in allen Fällen waren die Linienlagen der  $\beta$ -Phase unverändert. Die höchste Abschreckungstemperatur war 950°. Das Präparat mit

<sup>1)</sup> A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Z. anorg. Ch. 156, 27. 1926.

18·2 Atomproz. Stickstoff wurde in einem evakuierten Quarzrohr  $3\frac{1}{2}$  Stunden bei dieser Temperatur getempert und dann abgeschreckt. Ein danach im Quarzrohr vorhandener Überdruck zeigte, dass die Nitridphase wenigstens teilweise zersetzt war. Die Linien dieser Phase waren trotzdem deutlich und mit unveränderter Lage in den Photogrammen sichtbar. Abschreckungsversuche bei noch höheren Temperaturen misslangen, da die Quarzröhren bei der Temperung oder bei der Abschreckung explodierten.

Extralinen, die von einer eventuellen geordneten Lagerung der Stickstoffatome herrühren könnten, sind nicht beobachtet worden. Ein Auftreten von solchen Linien ist ja auch unter allen Umständen wegen der hohen Elektronenzahl des Wolframs gegenüber der des Stickstoffs nicht zu erwarten. Man kann also hieraus nichts über die Lagen der Stickstoffatome aussagen. Wahrscheinlich ist wohl doch die  $\beta$ -Phase auch in dieser Hinsicht analog der entsprechenden  $Mo-N$ -Phase. Aus Raumerfüllungsgründen ist übrigens die Plazierung der Stickstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Metallatomgitters hier noch wahrscheinlicher als bei der  $Mo-N$ -Phase. Die bei der letztgenannten Phase wenig wahrscheinliche Lagerung der Stickstoffatome in den Lagen  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$  gibt nämlich hier einen noch kleineren Wert für den Stickstoffatomradius. Man bekommt als kürzesten Zentrumsabstand  $W-N$  den Wert 1·78 Å. Ist der Radius der Wolframatom 1·41 Å (nach GOLDSCHMIDT), bekommt man also für den Radius der Stickstoffatome nur 0·37 Å, einen mit grösster Wahrscheinlichkeit zu kleinen Wert. Liegen aber die Stickstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Wolframgitters (die Lage  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und damit gleichwertige Lagen), so wird der kürzeste Zentralabstand  $W-N$  gleich 2·06 Å, was den sehr wahrscheinlichen Wert 0·65 Å für den Stickstoffatomradius ergibt. Auch das Gitter der  $\beta$ -Phase ist demnach wohl ein unvollendetes Steinsalzgitter.

### Zusammenfassung.

Nitride von  $Mo$  und  $W$ , die durch Azotierung der Metalle mit Ammoniak hergestellt waren, sind röntgenographisch untersucht worden.

Eine Löslichkeit von  $N$  in den beiden Metallphasen war nicht wahrnehmbar.

Im System  $Mo-N$  ist die stickstoffärmste intermediäre Phase ( $\beta$ ) homogen bei etwa 28 Atomproz.  $N$  und existiert nur oberhalb etwa

600°. Die *Mo*-Atome sind in einem flächenzentriert tetragonalen Gitter angeordnet. Die Lagen der Stickstoffatome konnten nicht bestimmt werden. In bei Temperaturen oberhalb 850° abgeschrückten Präparaten waren die Längen der tetragonalen Achsen:  $a = 4 \cdot 180 \text{ \AA}$ ,  $c = 4 \cdot 016 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 0.961$ ).

Die nächsthöhere Nitridphase im System *Mo*—*N* ( $\gamma$ ) hat bei Temperaturen unterhalb 600° bis 700° ein schmales Homogenitätsgebiet in der Nähe von 33 Atomproz. *N*. Die *Mo*-Atome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter. Bei diesen niedrigen Temperaturen steigt die Kantenlänge des Elementarkubus von 4·155 Å bei der stickstoffärmeren auf 4·160 Å bei der stickstoffreicherem Homogenitätsgrenze. Bei höheren Temperaturen breitete sich das Homogenitätsgebiet gegen die *Mo*-Seite aus. Eine Verminderung der Kantenlänge des Elementarwürfels auf 4·128 Å konnte dabei gezeigt werden. Die *N*-Atome der  $\gamma$ -Phase liegen wahrscheinlich in den grössten Zwischenräumen des *Mo*-Gitters. Wenigstens die über die Konzentration 20 Atomproz. hinaus vorkommenden *N*-Atome sind statistisch in diesen Zwischenräumen verteilt.

Die Strukturen der beiden Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  und auch die gegenseitigen Lagen ihrer Homogenitätsgebiete zeigen grosse Analogien mit zwei Phasen ( $\delta$  und  $\varepsilon$ ) im System *Mn*—*N*.

Die stickstoffreichste *Mo*—*N*-Phase ( $\delta$ ) existiert bei etwa 50 Atomproz. *N*. Die *Mo*-Atome bilden hier ein einfach hexagonales Gitter, das bei der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze bei ungefähr 700° die Dimensionen  $a = 2 \cdot 860 \text{ \AA}$  und  $c = 2 \cdot 804 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 0.980$ ) besitzt. Die Lagen der *N*-Atome konnten nicht bestimmt werden. Die Struktur dieser Phase ist ganz analog der des Wolframcarbids *WC*.

Im System *W*—*N* wurde nur die stickstoffärmste Phase ( $\beta$ ) untersucht. Die Lagerung der *W*-Atome ist ganz analog der der  $\gamma$ -Phase im System *Mo*—*N*. Sie bilden also ein flächenzentriert kubisches Gitter. Die Kantenlänge des Elementarwürfels bei etwa 750° war bei der stickstoffreichsten Homogenitätsgrenze gleich 4·118 Å. Die Stickstoffatome haben in dieser Phase mit grösster Wahrscheinlichkeit nur genügend Platz in den grössten Zwischenräumen des *W*-Gitters.

Im Einklang mit früher gemachten Annahmen über die Strukturen von Nitriden der Übergangselemente sind also auch in den

Systemen  $Mo-N$  und  $W-N$  die Metallatome der stickstoffärmsten intermediären Phasen in Strukturen dichtester Kugelpackungen oder wenig deformierter dichtester Kugelpackungen geordnet.

Es wird darauf gezeigt, dass in allen untersuchten Nitriden von Übergangselementen, wo die Metallatome ein flächenzentriert kubisches Gitter bilden, die Stickstoffatome wahrscheinlich in den Zwischenräumen des Metallatomgitters derart gruppiert sind, dass ein mehr oder wenig (je nach der Zusammensetzung der Phase) vollendetes Steinsalzgitter gebildet wird.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.

März 1930.

---

# Der thermische Zerfall des Chlordioxyds.

Von

Hans-Joachim Schumacher<sup>1)</sup> und Gerhard Stieger.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 30.)

Der thermische Zerfall des Chlordioxyds wird bei Temperaturen von 35° bis 55° C untersucht und verschiedene Reaktionsschemata diskutiert. Bei Kohlenoxydzusatz wird im Anschluss an den Chlordioxydzerfall eine thermische Kohlensäurebildung gefunden.

## Einleitung.

Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Chlordioxyd und Ozon erhielten wir Ergebnisse, die die Kenntnis des Chlordioxydzerfalls als notwendig erscheinen liessen.

Über den thermischen Zerfall des Chlordioxyds liegen bisher zwei nur als Vorarbeiten zu wertende Diplomarbeiten von STEEGE und MENTE vor, die auf Veranlassung von Prof. BODENSTEIN in Hannover ausgeführt wurden, und von denen dieser uns Kenntnis gab. Des weiteren finden sich einige Bemerkungen in einem Artikel von BOOTH und BOWEN<sup>2)</sup> über das Verhalten des Chlordioxyds im Licht.

## Apparatur.

Wegen des grossen Einflusses, den offensichtlich Fremdstoffe auf den thermischen Zerfall des Chlordioxyds haben, und seiner grossen chemischen Reaktionsfähigkeit bauten wir die Apparatur so, dass das  $ClO_2$  nur mit Glas oder Quarz in Berührung kommen konnte. An Stelle von Hähnen oder Metallventilen verwendeten wir Glasventile<sup>3).</sup>

Da der Zerfall des  $ClO_2$  unter Druckänderung verläuft, konnte die Reaktion durch Druckmessungen verfolgt werden. Fig. 1 zeigt das Schema der verwendeten Apparatur.

Als Reaktionsgefäß  $R$  dienten Gefäße aus Glas und Quarz von verschiedenen Formen (Kugeln und Zylinder). Vom Reaktionsgefäß führte eine Kapillare zu einem empfindlichen Quarzmanometer  $M$  und

<sup>1)</sup> International Research Fellow in Chemistry, zur Zeit University of Princeton N. J., U. S. A.      <sup>2)</sup> BOOTH und BOWEN, J. chem. Soc. London **127**, 512. 1925.

<sup>3)</sup> Eine Beschreibung dieser Ventile gibt die folgende Abhandlung.

zu dem Glasventil  $V_1$ . Die Kapillare zum Manometer war mehrere Male scharf umgebogen, um bei etwaigen Explosionen die Druckwelle zu bremsen und so die Quarzspirale zu schützen. Des weiteren war der Kapillaren an der aus der Figur ersichtlichen Stelle die Form einer Ausfrierfalle ( $A$ ) gegeben worden. Das Manometer  $M$  diente als Nullinstrument. Der kompensierende Druck wurde an einem Quecksilbermanometer abgelesen.  $V_1$  war durch eine Kapillare ( $1\frac{1}{2}$  mm) mit drei weiteren Glasventilen ( $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ) verbunden. Von diesen führte

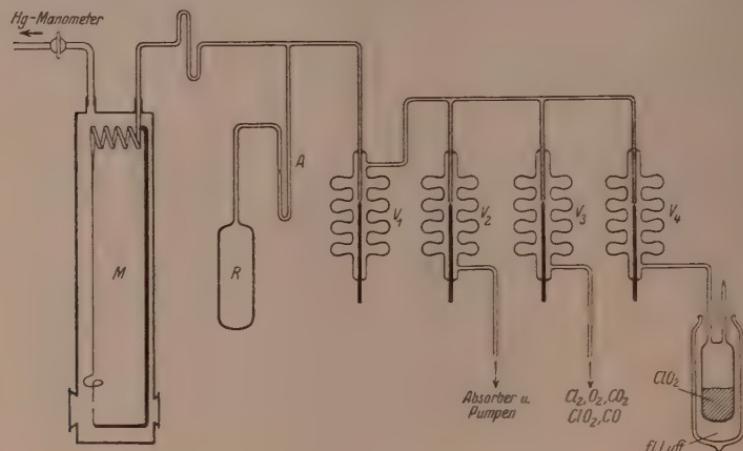


Fig. 1.

$V_2$  zu den durch Absorber und Ausfrierfalle geschützten Pumpen (Wasserstrahl- und Quecksilberpumpe),  $V_3$  zu den Vorratsgefäßen der Zusatzgase ( $Cl_2$ ,  $Cl_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ) und  $V_4$  zu dem Gefäß mit Chlordioxyd.

Das Reaktionsgefäß  $R$  befand sich in einem elektrisch geheizten und gerührten Wasserthermostaten.

Der Thermostat und die Leitungen zum Manometer und dem Ventil waren zum Schutz des  $ClO_2$  gegen Licht mit schwarzen Tüchern abgedeckt.

#### Die verwendeten Gase.

Das Chlordioxyd wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure dargestellt<sup>1)</sup>. Man erhält auf diese Weise einen Strom von Kohlensäure

1) W. BRAY, Z. physikal. Ch. 54, 574. 1906. Über die Apparatur siehe SCHUMACHER und STIEGER, Z. anorg. Ch. 184, 272. 1929.

und Chlordioxyd, der sich leicht regulieren lässt und wenig Neigung zu Explosionen zeigt. Das Gasgemisch wurde über Phosphorpentooxyd geleitet und dann durch ein mit Kohlensäureschnee gekühltes Gefäß geführt. Der grösste Teil des Chlordioxyds kondensiert sich hierbei, während das meiste Kohlendioxyd entweicht. Als 10 bis 15 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit kondensiert waren, wurde auf -110° C gekühlt, gegen das Entwicklungsgefäß abgeschmolzen und mit der Diffusionspumpe gepumpt. Hierdurch wird der grösste Teil der Kohlensäure, die bei dieser Temperatur noch einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt, entfernt. Es wurde darauf, um die gelöste Kohlensäure zu entfernen, mehrere Male bei tiefen Temperaturen unter Pumpen umdestilliert, und dann die mittlere Fraktion der letzten Destillation für die Versuche verwendet. Das so gereinigte Chlordioxyd wurde in einem Ausfriergefäß aufbewahrt, das ständig mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die für die verschiedenen Destillationen benötigten Kondensationsgefässe waren der Reihe nach abgeschmolzen, wobei jedesmal das Chlordioxydgas durch Kühlung aus den Leitungen entfernt wurde.

Was die Gase betrifft, die später als Zusatzgase verwendet werden sollten, so waren Chlor und Kohlensäure Bomben entnommen. Die Gase mussten durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure strömen und gelangten dann in die Vorratsgefässe, die durch Metallventile verschlossen waren. Das Chlor wurde ständig mit flüssiger Luft gekühlt. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus wässriger Kalilauge hergestellt, durch erhitzten Palladiumasbest geleitet und dann über Schwefelsäure und Phosphorpentooxyd getrocknet. Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und dann in einem Gasometer über Schwefelsäure aufbewahrt.

Das Chlormonoxyd<sup>1)</sup> wurde durch Überleiten eines Chlor-Luftgemisches über besonders präpariertes Quecksilberoxyd hergestellt. Es wurde, mit flüssiger Luft gekühlt, in einem durch ein Glasventil verschlossenen Gefäß aufbewahrt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> MAX BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, Z. physikal. Ch. **116**, 372. 1925.

<sup>2)</sup> Herr cand. chem. WEKUA war so freundlich, in seiner Apparatur für uns eine grössere Menge Chlormonoxyd herzustellen und zu konzentrieren. Auch an dieser Stelle sei hierfür bestens gedankt.

### Die Versuche. Ihre Ausführung und die Diskussion der Ergebnisse.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zunächst das Gefäß evakuiert und auch in einzelnen Fällen ausgeheizt, und darauf das Chlordioxyd eingelassen wurde. Wurde das Reaktionsgefäß zum ersten Male benutzt, so wurden nach dem ersten Evakuieren etwa 200 mm Chlordioxyd eingelassen, über Nacht stehen gelassen, dann abermals evakuiert und ausgeheizt. Trotzdem zeigte gewöhnlich der erste Versuch in einem neuen Gefäß oder in einem Gefäß, in das atmosphärische Luft eingedrungen war, einen anderen Verlauf als die folgenden. In allen Fällen, in denen die Möglichkeit bestand, dass das Chlordioxyd schon bei Beginn der Reaktion explodieren konnte, wurde das Chlordioxyd kurz nach dem Einlassen in *A* ausgefroren und darauf die Manometerspirale und die Kapillaren mit Sauerstoff gefüllt.

Es hatte sich nämlich gezeigt, dass immer dann, wenn Explosionen in den Kapillaren und in der Manometerspirale auftraten, die Manometerspirale zerstört wurde, während eine Explosion im Gefäß gewöhnlich nicht schadete, da die Druckwelle durch die Windungen der Kapillare genügend gebremst wurde. Bei den Versuchen, in denen die Kapillare zum Manometer mit Sauerstoff gefüllt wurde, ist dies im folgenden angegeben.

In allen Versuchen ist die Temperatur  $T$  in Grad Celsius, die Zeit  $t$  in Minuten und Sekunden und der Druck der einzelnen Gase in Millimeter Quecksilber bei der Versuchstemperatur angegeben.  $\Delta p$  bedeutet die Druckänderung während der Zeit  $t$ ,  $2\Delta p$  entspricht der zerfallenen Menge an Chlordioxyd. Die Anzahl Millimeter  $ClO_2$ , an der Spitze jedes Versuchs sind die, die nach dem Anfangsdruck zu erwarten sind. Diese Zahl ist auf ungefähr 1 % genau, wegen des Ablesefehlers und da bisweilen die Einfüllzeit so gross (mehrere Minuten) war, dass bereits während dieser Zeit etwas  $ClO_2$  zerfallen konnte.

Es wurden zunächst zwei Versuche mit etwa 90 mm  $ClO_2$  bei 50° C gemacht. Das Reaktionsgefäß war eine Kugel aus Natronglas von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt. Beide Versuche zeigten zunächst eine Induktionsperiode von etwa 8 Minuten, danach blieb die Geschwindigkeit annähernd konstant, bis nach ungefähr 45 mm Umsatz die Geschwindigkeit plötzlich anstieg und in eine heftige Explosion ausartete. Im zweiten Versuch war die Explosion so heftig, dass ein Teil der Apparatur zerstört wurde. Dies führte uns dazu, die folgenden Versuche

bei 39° und 45° C auszuführen. Der Verlauf der Versuche bei 50° C erinnert sehr an Versuche mit Brom und Ozon bei Temperaturen, wo sich kein festes Oxyd bilden konnte<sup>1)</sup>.

Aus den Versuchen 3 und 5, die mit dem gleichen  $ClO_2$ -Druck im gleichen Gefäß bei derselben Temperatur (39.1° C) ausgeführt wurden, kann man ersehen, wie weit die Versuche reproduzierbar sind. Versuch 11 wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei 45.1° C gemacht. Es zeigt sich, dass die Reaktion zunächst eine Induktionsperiode zu durchlaufen hat, die bei der höheren Temperatur kürzer als bei der tiefen ist. Bei Versuch 5 wurde das Reaktionsgefäß, nachdem annähernd zwei Fünftel des  $ClO_2$  zerfallen waren, auf 17° C abgekühlt, dann 4 Stunden bei dieser Temperatur gelassen und darauf wieder auf Versuchstemperatur gebracht. Während der 4 Stunden bei 17° C hat der Druck nur 2 mm zugenommen. Die Gesamtdruck-

Versuch 3.  $T = 39.1^\circ C$ .    Versuch 5.  $T = 39.1^\circ C$ .    Versuch 11.  $T = 45.1^\circ C$ .

404.9 mm  $ClO_2$ .

Glasgefäß I.

404.6 mm  $ClO_2$ .

Glasgefäß I.

414.3 mm  $ClO_2$ .

Glasgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—	0	—	—	0	—	—
12 <sup>08</sup>	6.0	0.49	13 <sup>00</sup>	0.1	0.00	5 <sup>10</sup>	0.2	0.04
17 <sup>10</sup>	10.0	0.80	22 <sup>00</sup>	2.1	0.22	9 <sup>00</sup>	2.4	0.57
25 <sup>00</sup>	15.1	0.65	30 <sup>00</sup>	10.2	1.01	12 <sup>10</sup>	6.6	1.33
37 <sup>00</sup>	22.7	0.63	41 <sup>50</sup>	20.1	0.84	15 <sup>30</sup>	12.1	1.65
45 <sup>30</sup>	26.3	0.42	52 <sup>00</sup>	27.1	0.69	21 <sup>50</sup>	21.4	1.64
60 <sup>00</sup>	32.0	0.39	62 <sup>00</sup>	33.2	0.61	27 <sup>50</sup>	31.9	1.57
75 <sup>30</sup>	37.0	0.32	82 <sup>40</sup>	43.1	0.48	34 <sup>00</sup>	41.5	1.55
99 <sup>00</sup>	43.1	0.26	124 <sup>50</sup>	56.1	0.31	47 <sup>00</sup>	64.4	1.53
129 <sup>00</sup>	50.2	0.24	150 <sup>00</sup>	63.1	0.28	62 <sup>20</sup>	80.7	1.26
159 <sup>00</sup>	58.8	0.29	175 <sup>30</sup>	71.0	0.31	76 <sup>40</sup>	96.5	1.10
190 <sup>00</sup>	66.6	0.25	202 <sup>50</sup>	77.1	0.22	90 <sup>30</sup>	111.0	1.05
248 <sup>00</sup>	82.1	0.27	abgekühlt auf 17.4° C			107 <sup>40</sup>	127.4	0.96
280	90.3	0.26				125 <sup>20</sup>	142.8	0.87
311	98.1	0.25	0	—	—	139 <sup>40</sup>	154.6	0.82
384	113.9	0.22	204 <sup>00</sup>	( $\Delta p = 2.0$ )	0.0	162 <sup>20</sup>	170.3	0.69
451	128.6	0.22	auf 39.1° C erwärmt			200 <sup>00</sup>	180.9	0.28
526	141.5	0.17	0	83.1	—	234 <sup>00</sup>	185.2	0.13
584	149.5	0.104	11 <sup>10</sup>	84.6	0.13	usw.		
704	161.1	0.097	21 <sup>00</sup>	86.9	0.23			
1274	178.7	0.031	29 <sup>50</sup>	89.1	0.25			
Erhitzt	199.5	—	46 <sup>15</sup>	93.5	0.27			
			93 <sup>00</sup>	105.0	0.25			
			usw.					

<sup>1)</sup> B. LEWIS und H.-J. SCHUMACHER, Z. Elektrochem. 35, 648. 1929. Z. physikal. Ch. (B) 6, 423. 1930.

änderung zwischen der letzten Ablesung vor dem Abkühlen und der ersten nach dem Erwärmen ist 6 mm. Die Induktionsperiode erscheint nach dem Erwärmen von neuem und die daran anschliessende Geschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit vor dem Abkühlen.

Der Reaktionsverlauf bei den verschiedenen Temperaturen (39° und 45°C) zeigt bei diesen Drucken (400 mm  $ClO_2$ ) einige Verschiedenheiten. Bei den 39°-Versuchen durchläuft die Geschwindigkeit nach der Induktionsperiode ein Maximum und fällt dann ziemlich schnell auf einen konstanten Wert von 0·25 bis 0·30 mm Hg/Min., den sie bis annähernd zwei Drittel Umsatz beibehält, um dann weiter zu sinken. Bei 45°C dagegen steigt die Geschwindigkeit zunächst ebenfalls an, bleibt annähernd konstant, bis ungefähr ein Drittel des  $ClO_2$  umgesetzt ist und sinkt dann langsam.

Wenn man die Mengen vergleicht, die nach gleichen Zeiten bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt sind, so erhält man eine Zahl, die ein Mass für den Temperaturkoeffizienten ist. Die Mittelwerte für die Umsätze nach 50, 100 und 150 Minuten sind für die Versuche 3, 4 und 5 ungefähr 27, 49 und 60. Die entsprechenden Werte für Versuch 11 sind 65, 121 und 162. Das ist für 6°C Temperaturerhöhung ungefähr das 2·6fache. Für 10°C macht das die 5fache Geschwindigkeit. Diese Zahlen gelten jedoch nur für dieses Gefäß. Der Temperaturkoeffizient wird weitgehend von der Art des Gefäßes beeinflusst und ist, wie die Explosionen bei 52°C zeigen, stark temperaturabhängig. Auf die Ursache werden wir an späterer Stelle zurückkommen.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit und auch der gesamte Reaktionsverlauf weitgehend von der Beschaffenheit der Wand beeinflusst werden, zeigen die Versuche 7, 8, 17, 22 und 58. Die Versuche wurden alle mit etwa 200 mm  $ClO_2$  bei 45°C ausgeführt, Versuch 7 und 8 in der Glaskugel I, Versuch 17 und 18 in einem länglichen Quarzgefäß I (Inhalt 151 cm<sup>3</sup>, Oberfläche zu Volumen = 1:14). Das Quarzgefäß hatte im Innern durch das häufige An- und Abschmelzen von Ansatzstücken eine Anzahl von trüben Stellen. Versuch 58 schliesslich wurde wieder im Glasgefäß I gemacht, das nunmehr mit Glasrohren gefüllt war. Die Oberfläche war hierdurch um das 5fache vergrössert worden.

Die Absolutgeschwindigkeit ist in allen Fällen verschieden und auch der Reaktionsverlauf in den einzelnen Gefässen weist Unterschiede auf. Im Quarz- und in dem Oberflächengefäß, wo die Um-

setzung relativ langsam vonstatten geht, steigt die Geschwindigkeit zunächst an, bleibt dann während des grössten Teils der Reaktion konstant und sinkt dann ab. Im Glasgefäß I dagegen durchläuft die Geschwindigkeit zunächst ein Maximum, bevor sie eine Zeitlang konstant bleibt, um sodann langsam weiter zu fallen. Die Versuche 11 (siehe S. 367), 21, 22 und 44 wurden mit 400 mm  $ClO_2$  in verschiedenen Gefässen ausgeführt. Versuch 11 im Glasgefäß I, Versuch 21 und 22 im Quarzgefäß I und Versuch 44 im Quarzgefäß II. Das letztere hatte die gleichen Ausmasse wie das Quarzgefäß I, doch war der Quarz vollkommen klar. Die Geschwindigkeiten sind auch hier in den einzelnen Fällen voneinander verschieden. Der Unterschied in den beiden Quarzgefässen ist besonders gross. In dem Gefäß aus klarem Quarz ist die Geschwindigkeit am grössten, sie steigt zunächst schnell an, ändert sich dann ziemlich lange nur wenig, um sodann abermals rasch anzusteigen und, wenn alles  $ClO_2$  bis auf 15 bis 30 mm zerfallen ist, explodiert der Rest. Diese Explosionen treten in diesem Gefäß regelmässig an annähernd der gleichen Stelle des Reaktionsverlaufs ein.

Bei Versuch 22, der ganz analog Versuch 21 ist, wurde das Reaktionsgefäß vor dem Einlassen der Gase während des Evakuierens mit dem Gebläse geheizt. Auch hier ist eine Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu erkennen<sup>1)</sup>.

Alle diese Ergebnisse zeigen eindeutig den massgebenden Einfluss der Wandoberfläche auf die Reaktion. Des weiteren folgt aus der Art des Reaktionsverlaufs, dass die Reaktion eine Kettenreaktion ist; denn nur so lassen sich die Induktionsperiode, Maxima der Geschwindigkeit und Explosionen erklären.

Was die Frage nach der Kettenreaktion betrifft, so haben wir es sicher bei der Versuchstemperatur zum grossen Teil mit einer Stoff-

<sup>1)</sup> In manchen Gefässen (besonders stark in Glas) zeigte sich nach einigen Versuchen ein dünner weisser Beschlag an der Wand. Der Beschlag war sehr hygroskopisch und schwer flüchtig. Er verschwand erst beim Pumpen und Heizen mit dem Brenner. Dieser Beschlag scheint seinem ganzen Verhalten nach, besonders wenn man seine Bildungsmöglichkeit berücksichtigt — es ist nur Siliciumchlorid ( $Si_6Cl_{14}$ ) zu sein (GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1. S. 1268). Ein solcher Beschlag ist nach dem Vorausgegangenen natürlich ebenfalls von Einfluss auf die Reaktion. Der Einfluss des Heizens und auch das Herausfallen mancher Versuche wird so ohne weiteres verständlich.

ketten zu tun. Die Induktionsperiode lässt sich so zwanglos als die Zeit, während der ein Zwischenprodukt gebildet wird, deuten. Wir

Versuch 7.  $T = 45 \cdot 1^\circ C.$ 212·1 mm  $ClO_2.$ 

Glasgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
845	2.7	0.31
1200	8.3	1.72
1730	12.7	0.80
2500	16.7	0.53
3345	21.0	0.49
4370	26.0	0.53
5420	32.1	0.54
6230	36.1	0.49
7130	40.8	0.52
8340	46.1	0.44
9445	51.0	0.44
10925	56.9	0.40
12545	63.0	0.37
14000	68.7	0.40
15420	74.1	0.38
16900	80.6	0.44
17900	85.8	0.52
18900	91.8	0.60
19500	92.8	0.77
usw.		

Versuch 22a.  $T = 45 \cdot 1^\circ C.$ 207·3 mm  $ClO_2.$ 

Quarzgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap.u.Manometer-spirale m. $O_2$ gefüllt)	—
2230	4.1	0.18
4515	9.8	0.25
6600	15.1	0.26
9400	22.9	0.28
11800	29.5	0.27
16900	44.6	0.30
21700	57.8	0.27
25230	66.9	0.26
27500	73.0	0.27
33600	85.1	0.20
412	90.5	0.07
1400	98.9	0.01
usw.		

Versuch 8.  $T = 45 \cdot 1^\circ C.$ 216·6 mm  $ClO_2.$ 

Glasgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
1145	1.7	0.14
1530	7.1	1.44
2430	13.1	0.67
3540	19.3	0.68
6250	31.8	0.46
7830	39.7	0.50
9015	44.1	0.38
11205	52.7	0.39
12400	56.9	0.35
14245	63.0	0.33
15530	67.0	0.31
18000	75.7	0.36
19240	79.8	0.33
22530	90.7	0.33
28800	97.5	0.11
1300	104.7	0.008

Versuch 22.  $T = 45 \cdot 1^\circ C.$ 411·9 mm  $ClO_2.$ 

Quarzgefäß I.

Das Gefäß wurde während des Evakuierens mit dem Gebläse geheizt.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap. mit $O_2$ gefüllt)	—
16	5.9	0.37
2610	12.3	0.63
3845	23.1	0.89
6000	38.8	0.73
7100	47.6	0.80
10530	76.3	0.83
12500	91.5	0.78
14330	105.1	0.74
usw.		

Versuch 17.  $T = 45 \cdot 0^\circ C.$ 206·3 mm  $ClO_2.$ 

Quarzgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
1200	1.4	0.12
1830	3.0	0.25
2930	6.2	0.29
5930	12.9	0.33
5800	15.7	0.33
7445	21.1	0.33
12400	36.9	0.32
21200	60.1	0.26
23750	66.3	0.24
31200	80.7	0.20
usw.		

Versuch 58.  $T = 45 \cdot 1^\circ C.$ 217·5 mm  $ClO_2.$ 

Glasgefäß III (mit grosser Oberfläche).

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
20	4.8	0.24
30	9.8	0.50
40	15.0	0.52
51	20.0	0.45
110	22.7	0.05
210	29.0	0.07
240	31.0	0.07
1200	85.3	0.06

Versuch 21.  $T = 45\cdot1^\circ\text{C}$ .408.0 mm  $\text{ClO}_2$ . Quarzgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap.wurden mit $\text{O}_2$ gefüllt)	
1200	7.5	0.62
1900	14.2	0.96
3030	26.9	1.10
5545	51.5	1.00
6800	63.1	0.91
8200	74.3	0.80
9500	84.7	0.80
11315	98.8	0.77
13115	111.3	0.69
15200	125.0	0.66
17430	138.0	0.58
20330	155.9	0.62
23500	169.1	0.42

Versuch 44.  $T = 45\cdot1^\circ\text{C}$ .399.5 mm  $\text{ClO}_2$ . Quarzgefäß II.

Quarzgefäß II hat dieselben Ausmassen wie Quarzgefäß I, doch ist der Quarz vollkommen klar und ohne Beschlag.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap.wurden mit $\text{O}_2$ gefüllt)	
730	5.0	0.67
1200	13.8	1.96
1620	22.9	2.10
2100	33.2	2.13
2630	46.7	2.45
3245	61.0	2.29
3845	75.0	2.48
4430	89.7	2.40
5530	111.9	2.47
6115	132.8	2.70
6700	149.9	2.97
7400	176.9	3.86
7615	190.9	6.23
Explodiert	199.2	$\infty$

konnten auch tatsächlich die Existenz von Zwischenprodukten nachweisen. Wir haben bei mehreren Versuchen, nachdem ein Teil des  $\text{ClO}_2$  abreaktiert war, das untere Ende des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft gekühlt, so die kondensierbaren Gase ausgefroren und diese dann langsam wieder verdampfen lassen. Die verschiedenen Gase verschwanden gemäss ihres verschiedenen Dampfdruckes verschieden schnell, und man konnte an dem Auftreten von verschiedenen Farben in dem ausgefrorenen Teil feststellen, dass außer dem  $\text{ClO}_2$  ein oder mehrere andere Chloroxyde vorhanden sein müssten. So konnte man häufig kleine rote Tröpfchen beobachten, die relativ schwer verdampften und die dem  $\text{ClO}_3$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , das  $\text{ClO}_2$  gelöst enthält, sehr ähnlich sehen<sup>1)</sup>.

Analytisch liess sich infolge des grossen Überschusses an Chlor und Chlordioxyd nichts feststellen, ausserdem ist zu berücksichtigen, dass sich diese Chloroxyde wahrscheinlich nicht viel anders als Gemische von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{ClO}_2$  verhalten.

Chlormonoxid kommt als alleiniges Zwischenprodukt nicht in Frage. Das folgt aus den Versuchen mit Chlormonoxydzusatz, über

<sup>1)</sup> MAX BODENSTEIN, P. HARTECK und E. PADELT, Z. anorg. Ch. 147, 233. 1925.  
H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. anorg. Ch. 184, 272. 1929.

die wir später berichten werden, doch ist seine Bildung neben anderen Oxyden durchaus möglich. Was das  $\text{ClO}_3$  betrifft, so tritt dies als Zwischenprodukt bei der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon auf<sup>2)</sup>. Bei dieser Reaktion ist aber die Induktionsperiode verschwunden, wenn man das Reaktionsgemisch, nachdem der stationäre Zustand erreicht ist, abkühlt und nach mehreren Stunden wieder auf Versuchstemperatur bringt. Das wurde damals so gedeutet, dass die bimolekulare Reaktion  $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$  bei den herrschenden  $\text{ClO}_3$ -Drucken relativ langsam vorstatten geht. Die  $\text{ClO}_3$ -Konzentration betrug nach den damaligen Berechnungen nur Bruchteile eines Millimeters. In unserem Falle ist jedoch die Existenz von mehreren Millimetern  $\text{ClO}_3$  (natürlich bei grossen  $\text{ClO}_2$ -Drucken) durchaus möglich, und dann ist natürlich ein Zerfall des  $\text{ClO}_3$  während des Abkühlens anzunehmen. Wie bereits bei der Beschreibung von Versuch 5 angegeben wurde, betrug die Druckdifferenz zwischen den Ablesungen vor und nach dem Abkühlen 6 mm, hiervon können einige Millimeter auf das Konto des  $\text{ClO}_3$ -Zerfalls zu setzen sein. Die Induktionsperiode ist nach dem Anwärmern zwar vorhanden, aber sie scheint kürzer zu sein als zu Beginn der Reaktion. Die Annahme von  $\text{ClO}_3$  als Zwischenprodukt kann hiernach als durchaus wahrscheinlich, wenn auch nicht als bewiesen anzusehen sein.

Im folgenden soll versucht werden, näheres über die Art und Länge der Kette, den Primärprozess und den Einfluss der Wand auszusagen. SEMENOFF<sup>2)</sup> hat in mehreren Arbeiten eine Theorie der Kettenreaktion und der Explosions gegeben. Hiernach kann man ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit darstellen durch den

Ausdruck  $w = \frac{n}{1-\alpha}$ , wobei  $n$  die Anzahl der Primärprozesse und  $\alpha$  die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines zweiten Prozesses ist.  $\alpha$  ist normalerweise temperaturabhängig, d. h. der Temperaturkoeffizient solcher Reaktionen kann stark temperaturabhängig sein. Sobald  $\alpha \geq 1$ , erhält man eine unendlich lange Kette; denn jeder Primärprozess gibt Anlass zu einem zweiten. Dieser wieder zu einem dritten usw. Man hat in diesem Falle eine unendlich schnelle Reaktion, eine Explosion.

Ist  $\alpha > 1$ , so bedeutet dies die Ausbildung von Seitenketten infolge von sekundärer Aktivierung. Aus der Schnelligkeit, mit der eine Re-

<sup>2)</sup> MAX BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 209. 1929.    <sup>2)</sup> SEMENOFF, Z. Physik 48, 571. 1928.

aktion von messbarer Geschwindigkeit in eine Explosion übergeht, kann man Schlüsse auf die Grösse von  $n$  machen. Bei Reaktionen mit kleinem  $n$  ist der Übergang von kleiner zu unendlich grosser Geschwindigkeit plötzlicher als für solche mit grossem  $n$ , gleiches Wachsen von  $\alpha$  vorausgesetzt, d. h. eine kleine Temperaturänderung kann in diesem Falle die Reaktion von messbarer Geschwindigkeit in eine Explosion überführen.

Nun ist zwar für den  $ClO_2$ -Zerfall  $\alpha$  und seine Temperaturabhängigkeit nicht bekannt. Immerhin spricht das schnelle Übergehen der  $ClO_2$ -Zersetzung von kleiner Geschwindigkeit in eine Explosion für eine kleine Anzahl von  $n$ , d. h. die Anzahl der Primärprozesse ist klein.

Was nun den Einfluss der Wand anbetrifft, so sind folgende Fälle möglich. 1. Die Kette beginnt an der Wand und endet durch irgend eine Reaktion im Gasraum. 2. Die Kette beginnt im Gasraum und endet an der Wand. 3. Die Kette beginnt an der Wand und endet an der Wand. 4. Die Kette endet teils an der Wand, teils im Gasraum. Die Möglichkeit, dass die Ketten sowohl im Gasraum als an der Wand ihren Anfang nehmen, ist auszuschliessen, da sich die beiden Reaktionen gewöhnlich beträchtlich in der Aktivierungswärme unterscheiden. Der Einfluss der Wand durch Begünstigung einer Dreierstossreaktion ist bei diesen Drucken ebenfalls zu vernachlässigen. Um nun zu entscheiden, was für den  $ClO_2$ -Zerfall zutrifft, muss kurz auf den folgenden Versuch hingewiesen werden.

Wir hatten das Quarzgefäß I abgeschmolzen und, um den Inhalt zu analysieren, *KJ*-Lösung eindringen lassen. Wir hatten dann das Gefäß mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgespült und wieder angeschmolzen, lange Zeit gepumpt,  $ClO_2$  eingelassen und nach mehreren Stunden wieder gepumpt. Es zeigte sich nun, dass bei  $45^\circ C$  in einem Gemisch von 200 mm  $Cl_2$  und 200 mm  $ClO_2$  auch nach 12 Stunden noch keine Druckänderung eingetreten war, obwohl die Reaktion unter diesen Bedingungen (siehe Versuch 30, S. 376) sonst schnell abzulaufen pflegt. Auch bei  $50^\circ C$  war nach 2 Stunden noch keine Druckänderung festzustellen. Bei  $56^\circ C$  war zunächst ebenfalls nichts zu bemerken. Nach ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunde trat dann eine so heftige Explosion ein, dass das Reaktionsgefäß zertrümmert wurde.

Dieser Versuch zeigt nun, dass die Reaktion sicherlich an der Wand ihren Anfang nimmt; denn sonst hätte man, wenn man nicht sehr unwahrscheinliche Annahmen machen will, immer eine Druck-

änderung finden müssen. Des weiteren sieht man, wie gut die Formel  $w = \frac{n}{1-\alpha}$  solche Reaktionen zu beschreiben vermag; denn für noch so kleines  $n$  tritt für  $\alpha=1$  Explosion auf. Da man bis  $56^\circ\text{C}$  keine Druckänderung feststellen konnte, muss  $n$  sehr klein sein. Für den  $\text{ClO}_2$ -Zerfall muss in diesem Gefäß bei  $56^\circ\text{C}$   $\alpha \sim 1$  sein.

Wie Versuch 58 zeigt, der in der Glaskugel I, die mit Glasröhren gefüllt war, ausgeführt wurde, ist in diesem Falle die Geschwindigkeit erheblich kleiner als in der leeren Glaskugel, d. h. wir haben einen hemmenden Einfluss der Wand. Durch die Glasrohre war zwar die Oberfläche vergrössert, die Zahl der Wandstösse aber in viel grösserem Masse vergrössert worden, so dass der letztere Einfluss den ersten bei weitem übertrifft. Wir kommen hiernach zu dem Schluss, dass die Reaktion an der Wand beginnt, dass sich Zwischenprodukte bilden, die Anlass zu einer Kette geben, und dass zum mindesten eines dieser Zwischenprodukte durch Zusammenstoss mit der Wand vernichtet, d. h. für die Reaktion unschädlich gemacht wird. Nach diesen Betrachtungen ist es zu verstehen, dass die Kinetik der Reaktion sehr kompliziert ist.

Infolge der geringen Anzahl der Primärprozesse, was andeutet, dass nur wenige bevorzugte Stellen an der Wand [siehe H. S. TAYLOR<sup>1)</sup>] für die Primärreaktion in Frage kommen, hat man eine grosse Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen der Wand zu erwarten. Dies erklärt auch die verschiedene Geschwindigkeit in den einzelnen Gefässen und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Vorgeschichte des Reaktionsgefäßes.

Im Falle des Quarzgefäßes I, in dem nach der Behandlung mit  $KJ$ -Lösung keine Reaktion mehr eintrat, waren offenbar die aktiven Stellen der Wand durch  $KJ$ - oder  $J$ -Adsorption vergiftet worden. In Gefässen aus Natriumglas hatte das Behandeln mit  $KCl$ -Lösung und darauf folgendem Waschen mit destilliertem Wasser keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Andererseits ist ein starker Einfluss des Druckes vorauszusehen, einmal, weil die Diffusionsgeschwindigkeit proportional  $\frac{1}{P}$  ist, dann auch, weil gleich einige wirksame Stellen der Wand durch die Fremdgase besetzt werden. Falls bei der Reaktion Additionsreaktionen auftreten, und das ist, wie wir sehen werden, durchaus wahrscheinlich, so muss man infolge der erforderlichen Dreierstösse abermals einen

<sup>1)</sup> H. S. TAYLOR, Z. Elektrochem. 135, 542. 1929.

Einfluss des Druckes erwarten. Die Diffusionskonstante ist aber bekanntlich in den einzelnen Gasen und Gasgemischen verschieden, und auch die Rekombinationsgeschwindigkeit (Additionsreaktionen) wird offenbar durch die einzelnen Gase spezifisch beeinflusst<sup>1)</sup>. Infolgedessen ist zu erwarten, dass man den Verlauf der Reaktion nicht durch einfache Gleichungen exakt darstellen kann.

### Versuche über den Einfluss der Konzentration des $ClO_2$ , von $O_2$ , $Cl_2$ , $CO_2$ , $CO$ und $Cl_2O$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Versuche 24 bis 31 wurden alle im Quarzgefäß I ausgeführt. Was den Einfluss des  $ClO_2$ -Druckes betrifft, so sieht man durch Vergleich des Versuchs 26 (94 mm  $ClO_2$ ) mit den Versuchen 17 und 22a (200 mm  $ClO_2$ ) (siehe S. 370) und den Versuchen 21 und 22 (400 mm  $ClO_2$ ) (siehe S. 371 und 370), dass sich die Geschwindigkeiten verhalten wie 0.070:0.26:0.78, die  $ClO_2$ -Drücke sind nach der Induktionsperiode 90, 200 und 390 mm, und die Gesamtdrucke 95, 210 und 430 mm. Die Geschwindigkeiten verhalten sich also wie 1:3.7:11.1, die  $ClO_2$ -Drücke wie 1:2.2:4.3, und die Gesamtdrucke wie 1:2.2:4.5.

### Versuch 24. $T=45.1^\circ C$ .

Versuch 26.  $T=45.1^\circ C$ .

94.3 mm  $ClO_2$ .

Quarzgefäß I.

Versuch 31.  $T=45.1^\circ C$ .

210.1 mm  $ClO_2$ .

Quarzgefäß I.

206.9 mm  $ClO_2$ ,

207.8 mm  $O_2$ .

Quarzgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—	0	—	—	0	—	—
21.00	0.4	0.02	17.00	1.4	0.083	15.30	3.9	0.25
45.00	2.0	0.067	45.30	7.3	0.21	28.15	8.6	0.38
85.00	5.1	0.077	75.00	14.1	0.23	41.30	13.5	0.37
122.00	8.2	0.082	110.30	21.4	0.21	130.30	36.6	Temp. um
189.00	13.1	0.073	137.00	27.6	0.23	156.00	45.4	2.6° zu tief
268.00	18.7	0.071	194.00	38.7	0.19	174.30	51.9	0.35
317.00	21.4	0.055	231.00	46.5	0.21	189.45	57.9	0.39
375.30	25.1	0.063				206.30	64.5	0.39
454.00	30.9	0.074				222.00	70.4	0.38
934.00	44.1	0.028				238.00	77.9	0.47
usw.						253.00	84.5	0.44
						267.15	89.4	0.35
						284.00	92.5	0.19
						$\infty$	103.4	—

<sup>1)</sup> W. JOST und G. JUNG, Z. physikal. Ch. (B) 3, 83. 1929. MAX BODENSTEIN, H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) erscheint demnächst. H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. erscheint demnächst.

Versuch 25.  $T=45.1^\circ\text{C}$ .200.3 mm  $\text{ClO}_2$ ,371.0 mm  $\text{O}_2$ .

Quarzgefäß I.

Versuch 30<sup>1)</sup>.  $T=45.2^\circ\text{C}$ .203.1 mm  $\text{ClO}_2$ ,308.9 mm  $\text{Cl}_2$ .

Quarzgefäß I.

Versuch 27.  $T=45.0^\circ\text{C}$ .204.3 mm  $\text{ClO}_2$ ,108.3 mm  $\text{Cl}_2$ .

Quarzgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—	0	—	—	0	—	—
10 <sup>30</sup>	4.5	0.43	7 <sup>45</sup>	1.7	0.23	9 <sup>45</sup>	3.8	0.39
20 <sup>00</sup>	9.6	0.54	18 <sup>30</sup>	7.4	0.51	13 <sup>45</sup>	8.4	1.15
30 <sup>00</sup>	14.0	0.44	32 <sup>00</sup>	15.5	0.60	21 <sup>00</sup>	11.8	0.47
44 <sup>45</sup>	21.4	0.50	53 <sup>00</sup>	26.5	0.52	34 <sup>45</sup>	16.0	0.32
65 <sup>45</sup>	30.7	0.45	75 <sup>15</sup>	37.9	0.51	52 <sup>30</sup>	22.0	0.33
85 <sup>00</sup>	39.1	0.44	95 <sup>15</sup>	48.0	0.50	72 <sup>30</sup>	29.8	0.39
102 <sup>30</sup>	47.1	0.44	111 <sup>00</sup>	56.4	0.53	87 <sup>30</sup>	34.9	0.34
115 <sup>30</sup>	53.2	0.47	127 <sup>45</sup>	65.9	0.57	114 <sup>00</sup>	44.7	0.37
151 <sup>00</sup>	68.4	0.44	156 <sup>00</sup>	81.3	0.53	139 <sup>00</sup>	54.5	0.39
178 <sup>15</sup>	79.1	0.40	182 <sup>00</sup>	87.3	0.23	175 <sup>30</sup>	68.2	0.38
199 <sup>00</sup>	83.9	0.23	216 <sup>00</sup>	90.1	0.08	189 <sup>40</sup>	73.8	0.40
227 <sup>00</sup>	86.9	0.11	$\infty$	102.5	—	220 <sup>00</sup>	83.8	0.33
249 <sup>00</sup>	88.0	0.05				253 <sup>15</sup>	87.8	0.13
$\infty$	100.3	~					usw.	

Das kann man so deuten, dass die Geschwindigkeit annähernd proportional mit der Wurzel aus der  $\text{ClO}_2$ -Konzentration geht, vielleicht ist der Einfluss noch etwas schwächer, während der Gesamtdruck etwas stärker als mit der 1. Potenz, annähernd mit der 1.2. Potenz wirkt. Nach dem vorausgehenden ist ein derartiger Einfluss durchaus verständlich.

Durch Vergleich des Versuchs 22a (ohne  $\text{Cl}_2$ ) mit Versuch 27 (100 mm  $\text{Cl}_2$ ), Versuch 30 (310 mm  $\text{Cl}_2$ ) und Versuch 31 (ohne  $\text{Cl}_2$ ) sieht man den Einfluss des Chlors. Die Versuche 24 und 25 geben die Wirkung des Sauerstoffs auf die Reaktion wieder. Die Geschwindigkeitserhöhung scheint hiernach im wesentlichen ein Druckeffekt zu sein, und für Chlor und Sauerstoff nicht wesentlich verschieden zu sein. Sauerstoff beschleunigt um etwa 25 % weniger als Chlor, aber das kann auf den verschiedenen physikalischen Konstanten beruhen. Der Einfluss des indifferenten Gases  $\text{CO}_2$  (siehe Versuche 46, 52 und 53) ist ganz ähnlich.

<sup>1)</sup> Vor diesem Versuch war das Gefäß ausgeglüht und 12 Stunden lang gepumpt worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist infolgedessen etwa 10 bis 20 % kleiner als zu erwarten ist. Man sieht dies deutlich an Versuch 31, der danach gemacht wurde. Er ist ebenfalls um 20 % zu langsam.

Versuch 52. $T = 45.0^{\circ}\text{C}.$			Versuch 53. $T = 45.0^{\circ}\text{C}.$		
Versuch 46. $T = 45.0^{\circ}\text{C}.$			219.6 mm $\text{ClO}_2$	207.5 mm $\text{ClO}_2$	
204.7 mm $\text{ClO}_2$ .			+ 226.7 mm $\text{CO}_2$ .	+ 222.5 mm $\text{CO}_2$ .	
Quarzgefäß II.			Quarzgefäß II.	Quarzgefäß II.	
$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap. mit $\text{O}_2$ gefüllt)		0	—	—
11.00	3.3	0.30	4.45	5.0	1.05
19.30	11.0	0.91	7.15	11.8	2.72
31.25	21.6	0.89	12.00	19.2	1.56
41.15	32.7	1.13	16.30	29.9	2.38
50.00	42.7	1.14	22.00	45.9	2.91
62.15	57.9	1.24	30.15	81.9	4.36
75.00	77.9	1.57	31.45	101.6	13.10
78.45	94.5	4.42	Explos.	107.5	$\infty$
Explos.	102.1	~			
				2900 Explos.	103.3 ~

Diese Versuche wurden im Quarzgefäß II gemacht. Quarzgefäß I war durch eine Explosion zerstört worden. Man sieht, dass war die Absolutgeschwindigkeit ganz anders, der beschleunigende Druckeffekt aber ganz ähnlich ist.

Die Versuche 8, 9, 14 und 16 zeigen den Einfluss von Sauerstoff und Chlor im Glasgefäß I.

Das Verhalten ist ganz analog wie in den Quarzgefäßen I und II. Auf die Explosionen gegen Ende der Reaktion gehen wir später ein.

Es ist nun etwas zu sagen über die Art des Primärprozesses und über die Explosionen, die häufig gegen Ende der Reaktion auftreten. Wenn man annimmt, dass der Primärprozess an der Wand vonstatten geht, dann sind nur die folgenden Fälle möglich:



(Die bimolekulare Reaktion  $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2$ -Wand liefert, wie man sofort sieht, keine neuen Möglichkeiten. Es kann zwar  $\text{ClO}_3$  auftreten, aber das bildet sich auch aus  $\text{ClO}_2 + \text{O}$ .)

Nimmt man die Reaktion (1) an, so muss, damit eine Kette zu stande kommt, Cl mit  $\text{ClO}_2$  reagieren. Das liefert die beiden Reaktionen



Die letztere ist so stark endotherm, dass sie unberücksichtigt bleiben kann. Das  $\text{ClO}$  muss nun, um eine Kette zu erhalten, weiter mit dem  $\text{ClO}_2$  reagieren, und da ist nur die Reaktion möglich:



Versuch 9.  $T = 45\cdot1^\circ\text{C}$ .219.2 mm  $\text{ClO}_2$ .

Glasgefäß I.

Versuch 9 wurde unmittelbar nach Versuch 8 gemacht. Das  $\text{ClO}_2$  wurde zum Inhalt des Versuchs 8 gegeben. Es sind also 321 mm  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 +$  unzersetzte Reaktionsprodukte von Versuch 8 gegenüber.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
5 <sup>30</sup>	5.3	0.96
10 <sup>40</sup>	13.2	1.53
16 <sup>30</sup>	22.8	1.64
20 <sup>45</sup>	30.6	1.83
25 <sup>50</sup>	40.1	1.87
29 <sup>05</sup>	46.0	1.81
34 <sup>15</sup>	55.5	1.84
40 <sup>00</sup>	66.8	1.96
43 <sup>40</sup>	74.1	2.00
47 <sup>00</sup>	82.7	2.58
49 <sup>40</sup>	91.1	3.14
51 <sup>30</sup>	100.7	5.25
52 <sup>10</sup> Explos.	115.7	22.0

Der Enddruck ist grösser als dem zugegebenen  $\text{ClO}_2$  entspricht. Das röhrt daher, dass noch etwas  $\text{ClO}_2$  von Versuch 8 unzersetzt war.

Versuch 14.  $T = 45\cdot1^\circ\text{C}$ .206.2 mm  $\text{ClO}_2 + 205.0$  mm  $\text{O}_2$ .

Glasgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
9 <sup>30</sup>	4.1	0.43
13 <sup>00</sup>	9.0	1.40
18 <sup>05</sup>	14.1	1.00
23 <sup>45</sup>	20.9	1.32
26 <sup>15</sup>	30.6	3.23
30 <sup>45</sup>	38.3	1.71
38 <sup>50</sup>	49.8	1.42
44 <sup>50</sup>	58.5	1.45
49 <sup>45</sup>	68.8	2.10
52 <sup>05</sup>	76.0	3.08
53 <sup>45</sup>	83.1	6.10
Explosion	102.0	~

Versuch 16.  $T = 45\cdot1^\circ\text{C}$ .207.7 mm  $\text{ClO}_2 + 205.1$  mm  $\text{Cl}_2$ .

Glasgefäß I.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
14 <sup>30</sup>	3.2	0.22
17 <sup>35</sup>	9.2	1.95
21 <sup>30</sup>	16.3	1.81
25 <sup>40</sup>	24.0	1.85
29 <sup>00</sup>	29.7	1.76
33 <sup>45</sup>	37.2	1.58
38 <sup>45</sup>	45.2	1.60
42 <sup>00</sup>	54.9	2.98
Explosion	Apparatur zerstört!	

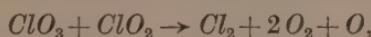
Die Reaktion  $\text{ClO} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{Cl}$  ist aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich. Das  $\text{Cl}_2\text{O}$  reagiert nur langsam mit  $\text{ClO}_2$  und hat, wie wir sehen werden, einen stark hemmenden Einfluss auf den  $\text{ClO}_2$ -Zerfall. Wir erhalten also, wenn wir die Reaktion  $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$  als Primärreaktion annehmen, immer nur eine sehr kurze Kette.

Erheblich mehr Möglichkeiten für die Ausbildung einer Kette liefert die Reaktion  $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$ . Diese Reaktion ist zwar um etwa 70 kcal<sup>1)</sup> endotherm, aber als selten eintretende Wandreaktion durchaus möglich.

1) MAX BODENSTEIN und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 235. 1929.

Das wäre eine Analogie zum photochemischen Zerfall des  $\text{ClO}_2$ <sup>1)</sup>, der von einer gewissen Wellenlänge an in dieser Richtung verlaufen soll. Auch dort hat man eine Kette und  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ -Bildung, doch ist die Reaktion nur bei tiefer Temperatur untersucht worden, so dass die Kinetik anders ist als bei der hier untersuchten thermischen Reaktion. Das gebildete  $\text{ClO}$  kann dann entweder, wie früher angegeben, reagieren oder es kann auch, wie bei der Reaktion zwischen Chlor und Ozon<sup>2)</sup> angenommen wurde, ohne weiter mit  $\text{ClO}_2$  eine Reaktion einzugehen, nach der Reaktion  $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$  zerfallen. Dies scheint nach dem sonstigen Verhalten des  $\text{ClO}$ <sup>3)</sup> das Wahrscheinlichere zu sein. Das O-Atom kann aber Anlass zu einer Kette geben. Es bestehen eine Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten, z. B.  $\text{O} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_3$ . Diese Additionsreaktion kann nur im Dreierstoss erfolgen und das würde mit dem grossen Einfluss des Gesamtdruckes übereinstimmen. Die Reaktion wäre analog der Reaktion  $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{O}_2$ , die nachgewiesenermassen<sup>4)</sup> sehr schnell verläuft. Dass der Sauerstoff keinen besonderen Einfluss ausübt, ist durchaus mit der Annahme der Reaktion  $\text{ClO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{ClO}_3$  verträglich. Es ist zwar bekannt, dass die Reaktion  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$  verläuft, das folgt aus den Arbeiten über die photochemische Bildung<sup>5)</sup> und den photochemischen Zerfall<sup>6)</sup> des Ozons. Da aber die Reaktion  $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{O}_2$  sehr schnell geht, so ist es gleichgültig, ob die Reaktion  $\text{O} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_3$  im Dreierstoss erfolgt, oder die Reaktion  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$  im Dreierstoss mit anschliessender  $\text{ClO}_3$ -Bildung durch Reaktion des Ozons mit dem  $\text{ClO}_2$  vonstatten geht.

Das  $\text{ClO}_3$  kann dann mit  $\text{ClO}_2$  weiter reagieren, etwa nach



was die Kette weiter führen würde. Sie würde abbrechen können durch die Reaktion  $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ . Dies würde sich dann als Hemmung des  $\text{ClO}_2$ -Zerfalls durch  $\text{ClO}_2$  selbst bemerkbar machen, da ja die  $\text{ClO}_3$ -Konzentration abhängig von der  $\text{ClO}_2$ -Konzentration ist. Tatsächlich verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit des  $\text{ClO}_2$ -Zerfalls ja auch nur proportional mit der Wurzel aus der  $\text{ClO}_2$ -Konzentration.

<sup>1)</sup> MAX BODENSTEIN und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 233. 1929.

<sup>2)</sup> MAX BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.   <sup>3)</sup> Siehe auch SCHUMACHER und WAGNER, loc. cit.   <sup>4)</sup> H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. anorg. Ch. 184, 712. 1929.   <sup>5)</sup> E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. 1912, 216. 1914, 872.   <sup>6)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Pr. Nat. Acad. Washington 1930.

tration, bzw. die Abhängigkeit ist noch etwas schwächer. Ein Abbruch der Kette würde ebenfalls jede Reaktion sein, die ein Sauerstoffatom oder ein Ozonmolekül verbraucht, ohne ein für den  $\text{ClO}_2$ -Zerfall wesentliches Zwischenprodukt zu bilden (z. B. Rekombination oder Wandreaktion). Des weiteren ist es möglich, dass das  $\text{ClO}_3$  an der Wand irgendeine Reaktion eingeht. Etwa  $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + 2\text{O}_2$ . Das würde infolge der Hemmung durch  $\text{Cl}_2\text{O}$  (siehe S. 382) eine starke Verzögerung der Reaktion zur Folge haben. Eine solche Reaktion würde den hemmenden Einfluss der Wand, den beschleunigenden Einfluss des Gesamtdruckes und den geringen Einfluss der  $\text{ClO}_2$ -Konzentration erklären.

Man sieht also, dass durch die Annahme der Reaktion  $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$  als Primärreaktion an der Wand und der Bildung von  $\text{ClO}_3$  als Zwischenprodukt und im Anschluss hieran Reaktion mit  $\text{ClO}_2$  im Gasraum und an der Wand sich der Reaktionsverlauf des thermischen  $\text{ClO}_2$ -Zerfalls im Prinzip deuten lässt. Die Kinetik des  $\text{ClO}_2$ -Zerfalls ist jedoch zu kompliziert, um nicht auch eine andere Deutung als möglich erscheinen zu lassen.

Was nun die Explosionen bei Temperaturen betrifft, bei denen die Reaktion zum grössten Teil normal verläuft, so muss man feststellen, dass Explosionen nur dann einzutreten pflegen, wenn man durch irgendwelche Mittel die Reaktionsgeschwindigkeit über eine gewisse Grenze ansteigen lässt. Diese Grenze ist von Gefäß zu Gefäß verschieden (besonders im Glasgefäß I und Quarzgefäß II), sie bewegt sich zwischen 1 und 2 mm/Min. Man kann dies durch geeignete Wahl des Gefäßes oder hohen Gesamtdruck erreichen. Wenn die Anfangsgeschwindigkeit die angegebenen Grenzen nicht wesentlich überschreitet, so tritt die Explosion erst ein, wenn alles  $\text{ClO}_2$  bis auf 10 bis 30 mm zerfallen ist. Der Reaktionsverlauf (siehe Versuche 46, 52, 53, 9, 14, 16, S. 377 und 378) ist der, dass die Geschwindigkeit immer mehr ansteigt, bis dann an der gegebenen Stelle Explosion eintritt. Man kann dies so deuten, dass die Reaktion in eine Explosion ausartet, wenn die Konzentration eines Zwischenprodukts eine gewisse Grenze überschritten hat. Der Anlass zu dieser Art von Explosionen ist verschieden von der bei 56°C beobachteten. Da das Zwischenprodukt offenbar mit dem  $\text{ClO}_2$  reagiert, so wird es durch diese Reaktion zerstört. Das kann z. B. die Reaktion  $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + 2\text{O}_2$  sein, an der Wand oder im Gasraum. Sobald die  $\text{ClO}_2$ -Konzentration unter eine gewisse Grenze gesunken ist, tritt dann Anreicherung dieses

Zwischenprodukts ein. Man muss allerdings verlangen, dass die Bildung des Zwischenprodukts weniger stark von der  $ClO_2$ -Konzentration abhängt als sein Zerfall. Das ist aber, wie der Einfluss des  $ClO_2$ -Druckes auf die Geschwindigkeit zeigt, durchaus plausibel<sup>1)</sup>. Das Zwischenprodukt muss schliesslich eine exotherme Reaktion eingehen, die das  $ClO_2$  zur Explosion veranlasst. Wir möchten darauf hinweisen, dass Mischungen von Brom und Ozon unter gewissen Bedingungen ein ganz ähnliches Verhalten zeigen<sup>2)</sup>. Auch G. FARKAS, F. HABER P. HARTECK haben kürzlich bei ihren Untersuchungen über die photochemische Sensibilisierung der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd ganz ähnliche Explosionen gefunden<sup>3)</sup>.

### Der Einfluss von Chlormonoxyd und Kohlenoxyd auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beide Gase, das  $Cl_2O$  und das  $CO$ , unterscheiden sich in charakteristischer Weise in ihrem Verhalten von den bisher besprochenen Zusatzgasen; denn beide gehen mit dem  $ClO_2$  bzw. dessen Zerfallsprodukten Reaktion ein.

Versuch 46.  $T = 45 \cdot 0^\circ C.$

$204 \cdot 7 \text{ mm } ClO_2$ .

Quarzgefäß II.

Versuch 47.  $T = 45 \cdot 0^\circ C.$

$222 \cdot 0 \text{ mm } ClO_2 + \text{einige Milli-$

$meter Cl_2O + O_2$ .

Quarzgefäß II.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	(Kap. mit $O_2$ gefüllt)		0	—	—
11.00	3.3	0.30	14.15	2.9	0.20
19.30	11.0	0.91	29.45	9.4	0.42
31.25	21.6	0.89	47.00	16.3	0.40
41.15	32.7	1.13	65.00	23.9	0.42
50.00	42.7	1.14	90.30	35.3	0.73
62.15	57.9	1.24	106.00	45.9	0.68
75.00	77.9	1.57	117.00	57.6	1.05
78.45	94.5	4.42	126.00	72.2	1.62
Explosion	102.1	~	133.00	90.0	2.37
			136.00	104.2	5.70
			Explosion	111.1	~

<sup>1)</sup> Es ist durchaus möglich, dass die Primärreaktion, die ja an der Wand verläuft, weniger von  $ClO_2$  abhängig ist als die ebenfalls an der Wand verlaufende Reaktion  $ClO_2 + ClO_3$ . Man muss dann nur annehmen, dass für beide Reaktionen verschiedene aktive Stellen der Wand wirksam sind, die sich dann auch hinsichtlich der Adsorption von  $ClO_2$  verschieden verhalten können (siehe TAYLOR, loc. cit.).

<sup>2)</sup> B. LEWIS und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 6, 423. 1930.      <sup>3)</sup> L. FARKAS, F. HABER und P. HARTECK, Naturw. 12, 267. 1930.

Was den Einfluss des  $Cl_2O$  anbelangt, so sieht man durch Vergleiche des Versuchs 46 (ohne  $Cl_2O$ ), Versuch 47 (einige Millimeter  $Cl_2O$ ), Versuch 48 (50 mm  $Cl_2O$ ) und Versuch 49 (200 mm  $Cl_2O$ ), dass

Versuch 48.  $T = 45.0^\circ C.$

202.4 mm  $ClO_2$   
+ 50 mm  $Cl_2O$ .  
Quarzgefäß II.

Versuch 33.  $T = 45.0^\circ C.$

207.8 mm  $ClO_2$   
+ 149.6 mm  $CO$ .  
Quarzgefäß II.

Versuch 35.  $T = 45.1^\circ C.$

223.1 mm  $ClO_2$   
+ 65.9 mm  $CO$ .  
Quarzgefäß II.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
13.00	2.7	0.21
25.15	6.2	0.29
40.00	11.8	0.38
60.45	17.9	0.29
76.00	22.4	0.30
102.45	30.5	0.30
122.15	36.1	0.29
148.15	42.9	0.28
163.30	47.2	0.25
190.00	54.8	0.29
220.00	62.5	0.25
255.15	71.9	0.27
309.00	85.8	0.26
351.15	97.9	0.29
512.15	121.3	0.14

Versuch 49.  $T = 45.0^\circ C.$

241.2 mm  $ClO_2$   
+ 200.3 mm  $Cl_2O$ .  
Quarzgefäß II.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
13.00	3.7	0.28
32.00	10.1	0.34
48.00	15.8	0.36
70.00	23.0	0.33
99.45	32.8	0.33
129.30	42.2	0.32
153.15	48.8	0.28
212.45	65.8	0.29
246.00	75.7	0.30
280.00	85.8	0.30
313.00	92.0	0.19
343.30	98.8	0.22
384.00	106.5	0.19
460.30	117.7	0.15
1120	215.5	0.15

Versuch 33.  $T = 45.0^\circ C.$

207.8 mm  $ClO_2$   
+ 149.6 mm  $CO$ .  
Quarzgefäß II.

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
11.15	3.9	0.35
17.15	11.9	1.33
26.30	21.5	1.04
38.00	33.1	1.01
51.45	47.4	1.04
59.45	55.1	0.96
69.00	64.2	0.98
79.30	77.8	1.29
84.00	86.3	1.89
86.00	95.6	4.65

Explosion: Nach der Explosion war keine Druckzunahme festzustellen!

112.00	92.9	0.10
165.00	86.6	0.12
228.00	78.1	0.13
247.30	75.1	0.15
297.30	67.5	0.15
358.30	58.4	0.15
386.00	53.9	0.16
441.00	46.9	0.13
498.00	40.8	0.11
525	37.4	0.13
591	34.1	0.05
$\infty$	27.9	~

Der vollständige  $ClO_2$ -Zerfall und vollständige Umwandlung des  $CO$  in  $CO_2$  würden eine Gesamtdruckänderung von 29.1 gegen 27.9 mm ergeben!

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—
10.30	2.4	0.23
17.45	8.2	0.80
28.30	19.3	1.03
38.15	31.3	1.23
59.15	54.3	1.07
70.15	64.3	0.91
81.30	76.2	1.06
88.45	84.9	1.20
92.15	91.1	1.77
94.50	101.2	3.92
Explos.	105.3	~

Zu Beginn der Explosion entsteht eine starke Druckerhöhung, die aber durch anschliessende  $CO_2$ -Bildung bis auf diesen geringen Betrag zurückgeht.

132.00	101.8	0.09
163.30	98.7	0.10
188.30	95.3	0.10
216.00	91.3	0.15
244.00	87.9	0.12
275.00	84.6	0.11
$\infty$	77.5	~

Der vollständige  $ClO_2$ -Zerfall und vollständige Umwandlung des  $CO$  in  $CO_2$  würden eine Gesamtdruckänderung von 78.6 gegen 77.5 mm ergeben!

das  $Cl_2O$  die Reaktion stark hemmt, dass es selbst reagiert, und dass der Einfluss des  $Cl_2O$ , sobald mehr vorhanden ist als verbraucht wird, unabhängig von seiner Konzentration ist. Das  $Cl_2O$  zerfällt erheblich langsamer als das  $ClO_2$ , das sieht man aus dem Versuch 48, bei dem erheblich weniger  $Cl_2O$  vorhanden ist als  $ClO_2$ , und die Geschwindigkeit die gleiche ist wie in Versuch 49 mit viel  $Cl_2O$ . In beiden Fällen zerfällt allerdings, wenn schliesslich auch langsam, das gesamte  $Cl_2O$ , wie man ohne weiteres aus dem Enddruck ersieht. Das Chlormonoxyd allein ist bei  $45^\circ C$  praktisch beständig. Das hat HINSHELWOOD gezeigt und wir konnten es bestätigen<sup>1)</sup>.

Versuch 40.  $T = 45.3^\circ C$ . 257.0 mm  $ClO_2$  + 347.1 mm  $CO$ .

$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	—	—	66.15	119.4	— 7.6
10.45	+ 8.0	0.65	73.15	117.5	0.27
16.30	19.7	2.04	106.00	115.2	0.07
25.30	37.1	1.94	147.00	111.4	0.092
31.45	48.9	1.88	183.00	107.8	0.10
44.30	71.9	1.81	221.00	102.8	0.133
52.45	85.8	1.69	240.30	98.9	0.20
60.45	102.7	2.12	266.30	94.1	0.18
64.00	113.2	3.23	325.30	81.6	0.21
65.15	127.0	11.0	1045.30	— 49.4	0.18
Explosion!	Nach der Explosion starke Druckabnahme!!		1071.30	— 49.8	0.01
			1140	— 49.8	0.00

Analyse: Nach Beendigung des Versuchs 40 wurde der Gefässinhalt mit flüssiger Luft ausgefroren. Es kondensieren sich  $Cl_2$ ,  $CO_2$  und  $COCl_2$ . Das nicht kondensierbare Gas ( $O_2$ ,  $CO$ ) wurde mit der Diffusionspumpe abgepumpt. Es wurden 89.3 mm Gas abgepumpt. Nun wurde das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und unter  $KJ$ -Lösung geöffnet. Das ausgeschiedene  $J_2$  wurde mit  $1/10$  norm.  $Na_2S_2O_3$  titriert. Aus dem  $Cl_2$ - und  $O_2$ -Verbrauch kann man dann die gebildete Menge  $CO_2$  und  $COCl_2$  berechnen. War das  $ClO_2$  100%, so waren zu Beginn der  $CO_2$ -Bildung 257.0 mm  $O_2$  und 347.1 mm  $CO$  zugegen. Am Ende der Reaktion waren noch 89.3 mm unverbrauchter  $O_2$  vorhanden. Es haben sich also 335.4 mm  $CO_2$  gebildet. Die  $Cl_2$ -Titration ergab folgende Werte: Es wurden 18.2 mm  $1/10$  norm.  $Na_2S_2O_3$  verbraucht, der Gefässinhalt betrug 151 cm<sup>3</sup>. Es waren also am Ende der Reaktion noch 120.0 mm  $Cl_2$  vorhanden, oder 8.5 mm  $Cl_2$  zur  $COCl_2$ -Bildung verbraucht worden. Aus der Gesamtdruckänderung lässt sich berechnen, dass sich 9.6 mm  $COCl_2$  und 337.5 mm  $CO_2$  gebildet haben. Analyse und Rechnung stimmen also recht gut überein.

<sup>1)</sup> HINSHELWOOD und PRICHARD, J. chem. Soc. London **123**, 1730. 1923.  
HINSHELWOOD und HUGHES, J. chem. Soc. London **125**, 1841. 1924.

Eine Hemmung durch  $Cl_2O$  ist nach den von uns angegebenen Reaktionen durchaus möglich. Etwa



oder ähnliche. Ausserdem kann Adsorption in Frage kommen. Die Dampfdrucke von  $Cl_2O$  und  $ClO_2$  liegen ja sehr nahe beieinander und auch sonst zeigen beide Verbindungen grosse Ähnlichkeit, so dass auch ein Verdrängen des  $ClO_2$  von den aktiven Stellen in Frage kommen kann. Der Zerfall des  $Cl_2O$  könnte auch durch eine Reaktion mit  $ClO_2$  an der Wand vonstatten gehen. Da jedoch bei den Versuchen mit  $Cl_2O$ -Zusatz der Gesamtdruck ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit ist, ist es wahrscheinlicher anzunehmen, dass das  $Cl_2O$  mit irgendeinem der Zwischenprodukte ( $O$ ,  $ClO_3$ ), die sonst durch Diffusion an die Wand zerstört werden, im Gasraum reagiert.

Die Reaktion zwischen  $Cl_2O$  und  $ClO_2$  wird, um diese Fragen aufzuklären, noch weiter untersucht.

Die Versuche 33, 35 und 40 zeigen den Einfluss von Kohlenoxyd. Man sieht hier, dass die Geschwindigkeit um etwa 50 % kleiner ist, als man dem Gesamtdruck nach erwarten sollte (siehe die Versuche mit  $CO_2$ -Zusatz). Der hemmende Einfluss des Kohlenoxyds ist also erheblich kleiner als der des Chlormonoxyds. Immerhin muss man annehmen, dass das Kohlenoxyd mit einem der Zwischenprodukte ( $ClO_3$ ,  $O$ ,  $ClO$ ,  $Cl$ ) reagiert<sup>1)</sup>. Im übrigen ist der Reaktionsverlauf zunächst ganz normal. Es tritt auch an der für dieses Gefäß unter diesem Druck üblichen Stelle gegen Ende der Reaktion eine Explosion ein. Aber nach dieser Explosion zeigt sich keine oder nur eine sehr geringe Druckzunahme, manchmal sogar eine beträchtliche Druckabnahme (bei grossen  $CO$ -Drucken). Im Anschluss an die Explosion findet solange eine Druckabnahme statt, bis kein Kohlenoxyd oder kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Wie die Druckmessungen verbunden mit den Analysen zeigen, findet im wesentlichen während der Explosion und im Anschluss hieran eine Kohlensäurebildung verbunden mit einer geringen Phosgenbildung statt.

Es ist nun von grossem Interesse, bei  $45^\circ C$  ohne Licht eine Kohlensäurebildung vorzufinden. Wenn man auch aus diesen Versuchen noch keinen Mechanismus für die Kohlensäurebildung ableiten kann, so scheint es doch ziemlich sicher zu sein, dass der hier mass-

<sup>1)</sup> MAX BODENSTEIN, H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) erscheint demnächst.

gebende Mechanismus ein anderer ist wie bei der durch belichtetes Chlor sensibilisierten Kohlensäurebildung<sup>1)</sup>. Die Lebensdauer von  $Cl$ -Atomen und von  $ClO$  sollte zu klein sein, um eine solche Reaktion veranlassen zu können. Für die hier stattfindende Kohlensäurebildung ist es wesentlich, dass sich die Zwischenprodukte beim  $ClO_2$ -Zerfall gebildet haben, und dass eine Explosion auftritt. Mischt man nämlich 10 bis 20 mm  $ClO_2$  (das ist der Druck, bei dem bei den Versuchen mit  $CO$  Explosion einzutreten pflegt) mit  $O_2$ ,  $CO$  und  $Cl_2$ , so tritt keine Kohlensäurebildung ein. Desgleichen nicht, wenn man die 20 mm  $ClO_2$  explodieren lässt. Das  $ClO_2$  zerfällt dann, ohne dass sich genügend Zwischenprodukte gebildet haben. Andererseits bildet sich während des  $ClO_2$ -Zerfalls vor der Explosion, wie man ohne weiteres aus dem Reaktionsverlauf und den Druckänderungen ersieht, auch keine grössere Menge Kohlensäure.

Auch diese Reaktion wird von uns weiter untersucht werden.

### Zusammenfassung und Schluss.

Der thermische Zerfall des Chlordioxyds wird eingehend untersucht. Es zeigt sich, dass die Beschaffenheit der Gefäßwände und das Verhältnis Oberfläche zu Volumen von massgebendem Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit sind.

Der Zerfall des  $ClO_2$  lässt sich als eine Kettenreaktion beschreiben, die ihren Anfang an der Wand nimmt. Als Primärreaktion kann man die Reaktion  $ClO_2 \rightarrow ClO + O$  annehmen.

Solange die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, haben wir es zum mindesten zum grossen Teil mit einer chemischen Kette zu tun. Eines der Zwischenprodukte scheint das  $ClO_3$  zu sein, das durch Reaktion mit  $ClO_2$  im Gasraum die Kette fortsetzt.

Die Ketten brechen zum grossen Teil an der Wand ab. Eine dieser Reaktionen an der Wand ist wahrscheinlich



Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist von Gefäß zu Gefäß verschieden und stark temperaturabhängig. Bei  $40^\circ C$  beträgt er in einer Glaskugel ungefähr 5 pro  $10^\circ C$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist annähernd proportional der Wurzel aus dem  $ClO_2$ -Druck und der ersten Potenz des Gesamt-

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. **129**, 241. 1927. MAX BODENSTEIN, H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) erscheint demnächst.

druckes. Diese Gesetzmässigkeiten gelten nur, solange die Geschwindigkeit unter einer gewissen Grenze bleibt. Diese Grenze ist von Gefäss zu Gefäss verschieden. Wird diese Grenze überschritten, so steigt die Geschwindigkeit ständig und artet schliesslich, wenn alles  $ClO_2$  bis auf 10 bis 30 mm zerfallen ist, in eine Explosion aus.

Sauerstoff, Chlor und Kohlensäure haben annähernd den gleichen Einfluss, d. h. sie wirken nur durch die Erhöhung des Gesamtdruckes.

Die Versuchsergebnisse und die möglichen Reaktionsmechanismen werden eingehend diskutiert.

Chlormonoxyd hemmt die Reaktion und wird dabei selbst zerstzt. Kohlenoxyd hemmt die Reaktion ebenfalls, aber bedeutend schwächer als das Chlormonoxyd. Von besonderem Interesse ist, dass nach der üblichen gegen Ende der Reaktion stattfindenden Explosion des Chlordioxyds bei 45° C ohne Einwirkung von Licht eine langsame Kohlensäurebildung eintritt, die solange dauert (beliebig lange, mehrere Tage), bis alles Kohlenoxyd oder aller Sauerstoff verbraucht ist. Die Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Chlordioxyd wird weiter untersucht, desgleichen die nach der Explosion auftretende Kohlensäurebildung.

---

Die Versuche wurden von Juli bis November 1929 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. MAX BODENSTEIN, dem Direktor des Instituts, der uns die Mittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Princeton, N. J., U. S. A., Department of Chemistry of University.  
Berlin, Physikal.-chem. Institut der Universität.

---

## Ein fettfreies Glasventil.

Von

**Max Bodenstein.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 30.)

Ein Ventil wird beschrieben, das ganz aus Glas hergestellt ist und daher mit Glasapparaturen verschmolzen, ohne jede Gefahr von Verunreinigungen Leitungen zu schliessen und zu öffnen erlaubt.

Vor längerer Zeit habe ich gemeinsam mit DUX<sup>1)</sup> ein Ventil beschrieben, das, aus Platin und Platin-Iridium gefertigt, auch mit reaktiven Gasen so zu arbeiten erlaubte, dass diese nicht durch Reaktionsprodukte oder Dämpfe von Schmiermitteln verunreinigt wurden. Diese Ventile haben sich damals bei der Untersuchung der sehr heiklen Chlorknallgasreaktion bewährt, sie sind später von uns<sup>2)</sup> und anderen auch aus unedlen Metallen gebaut worden, sie sind in ihrer äusseren Form mehrfach modifiziert worden<sup>3)</sup> und haben sich vielfach als nützlich erwiesen.

Bei einer erneuten Ausführung dieser Ventile in Platin und Platin-Iridium hat uns nun eine kleine Abänderung der ursprünglichen Bauart einen bösen Streich gespielt. Bei dem alten Ventil waren alle Teile verschweisst, bei dem neuen waren sie mit Gold verlötet. Wir haben diese Änderung, die natürlich die Herstellung sehr erleichterte, ohne Misstrauen akzeptiert, aber es zeigte sich, dass das Gold im Chlorstrom verflüchtigt wurde<sup>4)</sup>, dass es dann im Reaktionsgefäß sich abschied, und dass es unsere Messungen erheblich störte<sup>5)</sup>.

So wurde der Wunsch lebhaft, ein ähnliches Ventil ganz aus Glas zu bauen. Einen dichten Abschluss eines irgendwie geformten ungefetteten Glasschliffs zu erzielen, erschien zunächst wenig aussichtsvoll, und es hat in der Tat im Anfang erhebliche Schwierigkeiten gemacht. Die sind noch nicht so weit überwunden, dass vollkommen schliessende Ventile ohne jeden Ausschuss herzustellen sind. Aber wir sind jetzt so weit, dass der Ausschuss mässig gross ist, und da

<sup>1)</sup> BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. 85, 297. 1913.    <sup>2)</sup> Z. B. BODENSTEIN und PLAUT, Z. physikal. Ch. 110, 399. 1924.    <sup>3)</sup> Worüber Herr Prof. SIMON demnächst berichten wird.    <sup>4)</sup> Vgl. W. BILTZ und FISCHER, Z. anorg. Ch. 176, 81. 1928.    <sup>5)</sup> Am  $COCl_2$ , worüber in Kürze berichtet werden wird.

die Ventile inzwischen bei einigen Arbeiten sich sehr gut bewährt haben<sup>1)</sup>), möchte ich über ihre Form kurz berichten.

Sie ist in der beifolgenden Fig. 1 dargestellt. Den Verschluss bildet eine Spitzke, die in das Ende einer Kapillare eingeschliffen ist und dieses in ähnlicher Weise zu verschliessen und zu öffnen erlaubt, wie die Metallnadel des ROSSIGNOL-Ventils oder unserer oben erwähnten Metallventile. Kapillare und Nadel sind umschlossen durch eine Art gewellten Rohrs, das in bescheidenem Masse federt und so die beiden gegeneinander zu bewegen erlaubt. Die Schwierigkeiten, dabei einen guten Verschluss zu erreichen, liegen natürlich in der Starrheit des Materials; bei Metallen drücken sich die winzigen, leicht verbleibenden Unebenheiten platt, zumal kräftige Drucke unbedenklich angewendet werden können, und eine leichte Abweichung von der gleichmässigen Kontakt auf dem ganzen Umfang gewährleistenden koaxialen Richtung von Sitz und Konus wird durch die Elastizität ausgeglichen. Hier ergaben beide Fehler zunächst unbefriedigenden Schluss, bis dann durch geeignete Form des Kegels, durch Art und Sorgfalt des Schleifens und Polieren und durch richtiges Einsetzen der Innenteile in den federnden Mantel diese Schwierigkeiten überwunden wurden.

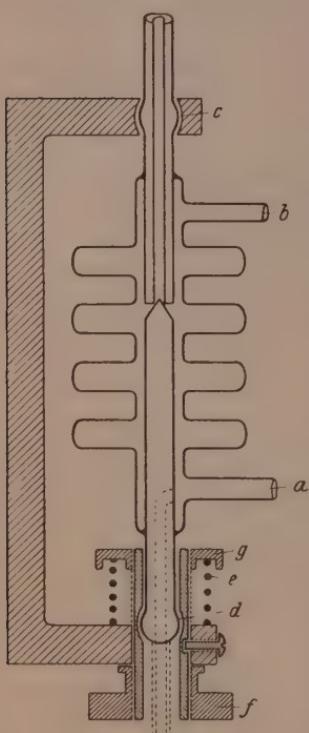


Fig. 1.

Die Glasteile werden in Metallfassungen eingesetzt, welche die nötige bescheidene Bewegung der Verschlussstücke gegeneinander vorzunehmen erlauben. Die Ventile haben dann die Gestalt von Fig. 1.

Zu dieser ist im einzelnen Folgendes zu sagen. Was den Glasteil anlangt, so erlaubt die gezeichnete Form am Verschluss ständig einen Strom frischen, etwa elektrolytisch erzeugten Gases vorbeizuführen durch die Stutzen *a* und *b*. Von denen kann natürlich der eine fehlen; auch kann der andere dadurch ersetzt werden, dass der den Kegel

<sup>1)</sup> SCHUMACHER und SPRENGER, Z. physikal. Ch. (B) 6, 446. 1930. SCHUMACHER und STIEGER, die vorhergehende Abhandlung.

tragende Stab in seinem unteren Teil als Rohr ausgebildet ist, gemäss den punktierten Linien, und die zweite Leitung unten anzuschliessen erlaubt.

Die Befestigung des Glasteils in der Fassung geschieht, wo spätere Erwärmung des Ganzen nicht nötig ist, durch Vergieessen eines schmalen Raumes zwischen Glas und Metall mit Woodscher Legierung, die, beim Erstarren sich ausdehnend, beides sehr fest vereinigt und andererseits sehr leicht wieder ausgeschmolzen werden kann. Muss das Ventil später geheizt werden, so muss man andere Metalle nehmen, oder Kitte, das haben wir noch nicht ausprobiert, oder man kann die beiden im Metall gefassten Enden als Stäbe ausbilden und beide Leitungen seitlich herausführen. So wird bei *c* Glas und Metall fest miteinander verbunden; bei *d* ist das andere Ende des Glasteils in einem Metallstück gefasst, das durch die Feder *e* den Glasteil zusammenpresst und dadurch das Ventil schliesst, und das andererseits durch Drehen der Mutter *f* nach unten gezogen werden kann, um das Ventil zu öffnen. Passende Einstellung der Federkraft durch die Schraubenmutter *g* und Beschränkung der Bewegung beim Öffnen auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm sichern die Glasteile gegen zu starke Beanspruchung.

Wir haben diese Ventile bisher natürlich fast ausschliesslich aus Thüringer Glas gemacht. Aber einige sind auch aus Quarzglas gefertigt worden, und es ist daher sicher, dass sie auch aus Supraxglas oder Pyrexglas herstellbar sind und so mit jeder beliebigen Glasapparatur verschmolzen werden können. Sind auch die Kinderkrankheiten noch nicht völlig überwunden, so denke ich doch, dass das im wesentlichen geschehen ist. Ich habe daher mit dem Mechaniker meines Instituts Herrn HOENOW vereinbart, dass die Ventile durch seine Vermittlung bezogen werden können.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.  
März 1930.

---

**Über die Absorptionsspektren der dampfförmigen Methylhalogenide und einiger anderer Methylverbindungen im Ultraviolet und im Schumann-Gebiet<sup>1)</sup>.**

Von

**G. Herzberg und G. Scheibe.**

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Aus dem Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 19. 2. 30.)

Es wurden die ultravioletten Absorptionsspektren der Methylhalogenide und von  $CH_3OH$ ,  $CH_3CN$  und  $C_2H_5OH$ , sämtlich in Gasform, bis etwa 1500 Å untersucht. Im Gegensatz zu den von V. HENRI und Mitarbeitern untersuchten mehratomigen Molekülen zeigen sie alle von langen Wellen herkommend zuerst ein ziemlich ausgedehntes Kontinuum, das einem Zerfall des Moleküls in Methyl und Halogen bzw.  $OH$  und  $CN$ , von denen eins angeregt ist, zugeordnet wird. Bei den Methylhalogeniden im besonderen folgen darauf nach kurzen Wellen diskontinuierliche Banden. Diese sind beim  $CH_3J$  besonders ausgedehnt und scharf. Die Hauptbanden folgen einer einfachen Gesetzmässigkeit. Man unterscheidet deutlich mindestens vier weit getrennte Gruppen mit einem Abstand von etwa 5000 cm<sup>-1</sup>. Sie stellen sehr wahrscheinlich Übergänge des Moleküls aus dem Grundzustand in eine Reihe verschiedener angeregter Elektronenzustände dar. In den ersten beiden dieser angeregten Elektronenzustände ist eine Hauptschwingungsfrequenz, gegeben durch den Abstand der Hauptbanden, 1090 bzw. 1080 cm<sup>-1</sup>. Dieselbe Frequenz tritt auch bei  $CH_3Br$  auf, in dem nur die Banden, offenbar infolge stärkerer Überlagerung durch das Kontinuum, sehr viel diffuser und daher weniger genau verfolgbar sind. Letzteres gilt in verstärktem Masse von  $CH_3Cl$ . In  $CH_3OH$  und  $CH_3CN$  werden ebenso wie in  $C_2H_5OH$  keine diskontinuierlichen Banden gefunden.

### A. Einleitung.

Während die Deutung der Struktur der Spektren der zweiatomigen Moleküle, abgesehen von Einzelheiten, heute wohl als abgeschlossen gelten kann, steckt die Deutung der Spektren der mehr als zweiatomigen Moleküle noch in den allerersten Anfängen. Bisher ist noch in keinem Falle irgendein Spektrum irgendeines mehratomigen Moleküls vollständig analysiert worden. Der Grund liegt vor allem in der ausserordentlich viel grösseren Kompliziertheit dieser Spektren, und diese wiederum beruht darauf, dass in jedem Elektronenzustand eines solchen Moleküls 1. statt der einen Schwingungsmöglichkeit, der

---

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mitteilung erschien in den Trans. Farad. Soc. **25**, 716. 1929.

einen Folge von Schwingungsniveaus des zweiatomigen Moleküls, eine ganze Reihe von solchen vorhanden sind, wodurch die Grobstruktur sehr kompliziert wird, insbesondere auch noch deshalb, weil die Schwingungsquanten sich nicht additiv zusammensetzen, und 2. dass statt der Rotation um eine Achse Rotationen um drei verschiedene Achsen möglich sind, wodurch die Feinstruktur der Banden sehr kompliziert wird. Dazu kommt die Komplikation durch den Vorgang der Prädissoziation (V. HENRI), der zwar in einigen Fällen auch bei zweiatomigen Molekülen auftritt, aber anscheinend viel häufiger bei mehr als zweiatomigen Molekülen. Ausser dieser ausserordentlichen Komplikation der Spektren mehratomiger Moleküle gegenüber denen zweiatomiger Moleküle, ist ein weiterer Grund für unsere geringe Kenntnis von ihrer Struktur der Umstand, dass das bisher vorliegende experimentelle Material noch sehr wenig umfangreich ist. Ein grosser Teil der vorliegenden Untersuchungen ist noch dazu nicht im Gaszustand gemacht, in dem allein die ungestörten Molekülspektren zu erhalten sind. Ausserdem hat sich die Beobachtung in den allermeisten Fällen auf die Absorptionsspektren zu beschränken, da die üblichen Methoden zur Anregung der Emission von Banden, abgesehen von der Fluorescenz, bei mehr als zweiatomigen Molekülen versagen, weil sie fast immer zu einer Zerstörung dieser Moleküle führen.

Es ist klar, dass eine genaue Analyse der Spektren der mehratomigen Moleküle und damit eine genaue Kenntnis der Struktur derselben der Chemie noch viel weitgehendere Aufschlüsse geben wird, als es die Analyse der zweiatomigen Molekülspektren schon getan hat. Vor allem wird hier eine Ausdehnung der FRANCKSchen Ideen über die Dissoziationsvorgänge besonders wichtig sein. Zur Aufklärung derselben hat sich schon bei den zweiatomigen Molekülen die Untersuchung der Elektronenbandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet als von grösserer Bedeutung erwiesen, als die Untersuchungen im Ultrarot. Die einzigen Untersuchungen, die bisher bei mehr als zweiatomigen Molekülen in dieser Richtung ausgeführt wurden, sind unseres Wissens die von V. HENRI und seiner Schule, sowie eine Arbeit von LEIFSON<sup>1)</sup>. Letztere ist wohl die einzige bisher im SCHUMANN-Gebiet ausgeführte Untersuchung. Von HENRI sind meist schon verhältnismässig komplizierte organische Moleküle

<sup>1)</sup> LEIFSON, Astrophys. J. **63**, 73. 1926.

(Benzol und seine Derivate) untersucht worden, die merkwürdigerweise eine verhältnismässig einfache Bandenstruktur zeigen.

Es erschien uns aussichtsreich, zunächst einmal so einfache mehratomige Moleküle wie die Methylhalogenide und einige andere Methylverbindungen zu untersuchen<sup>1)</sup>. Eine Erweiterung dieser Untersuchung auf die übrigen Halogenabkömmlinge des Methans ist im Göttinger Institut im Gange. Es dürfte gerade ein Vergleich von Verbindungen mit einer verschiedenen Anzahl von Halogenatomen zu wichtigen Aufschlüssen führen.

Da die Absorption dieser Verbindungen erst an der Grenze des Quarzultravioletts beginnt, haben wir, abgesehen von einigen Vorversuchen, mit einem Vakuumflussspatenspektrographen gearbeitet und konnten so die Absorption bis etwa 1500 Å verfolgen.

### B. Apparatur.

Es wurde der gleiche Spektrograph und die gleiche Wasserstofflichtquelle wie in einer Arbeit von G. SCHEIBE<sup>2)</sup> benutzt. Zwischen den durch ein Flussspatfenster abgeschlossenen Spektrographen und

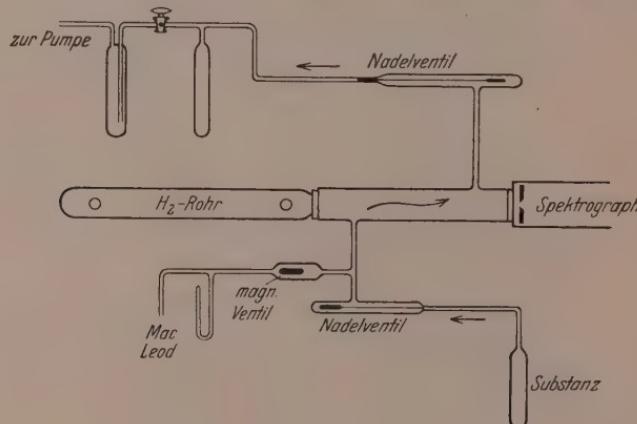


Fig. 1.

die durch ein gleiches Fenster verschlossene Wasserstoffröhre wurde eine Küvette von 10 cm Länge gekittet. Damit die organischen Dämpfe die Kittung nicht angreifen konnten, wurde diese an den das

<sup>1)</sup> Die erste Anregung hierzu ging von Prof. FRANCK aus, wofür wir ihm auch hier herzlich danken möchten.    <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) 5, 355. 1929.

Innere der Küvette berührenden Teilen aus Gips hergestellt und dann durch einen Überzug von Picein vakuumdicht gemacht. Diese Kittung bewährte sich aufs beste. Die Fenster büsst nach längerem Arbeiten ihre Durchlässigkeit nicht ein, ein Übelstand, mit dem LEIFSON (loc. cit.) zu kämpfen hatte. Um die Zersetzung durch das ultraviolette Licht unschädlich zu machen, wurde mit strömendem Dampf gearbeitet, wobei der Druck mit Hilfe von Nadelventilen und durch Änderung der Temperatur des Vorsatzgefäßes von  $\frac{1}{1000}$  bis 200 mm variiert wurde. Die Anordnung der Nadelventile, des MacLeod und der Gefäße zur Aufnahme der Substanzen gehen aus der Fig. 1 hervor. Die Drücke wurden zum Teil mit einem MacLeod, zum Teil mit einem U-Manometer gemessen. Diese konnten von der Küvette durch ein magnetisches Ventil abgesperrt werden. Das Ventil wurde nur kurz vor der Druckmessung geöffnet, so dass eine Verunreinigung des Dampfes durch Hg-Dampf soweit als möglich vermieden wurde. Dafür war auch die Verwendung der Durchströmungsmethode günstig. Während der Belichtungen, die bis 20 Minuten dauerten, wurde der Druck auf  $\pm 5\%$  konstant gehalten. Die Reinigung der Substanzen geschah durch mehrmaliges Destillieren im Apparat. Es wurde darauf geachtet, dass die ersten und letzten Fraktionen das gleiche Absorptionsspektrum gaben. In diesem Falle waren die Substanzen als rein anzusehen.

Die Wellenlängeneichung im SCHUMANN-Gebiet wurde mit Hilfe der Banden der vierten positiven Gruppe von *CO* ausgeführt, die von BIRGE<sup>1)</sup> analysiert worden sind und für die er (loc. cit.) eine ausführ-

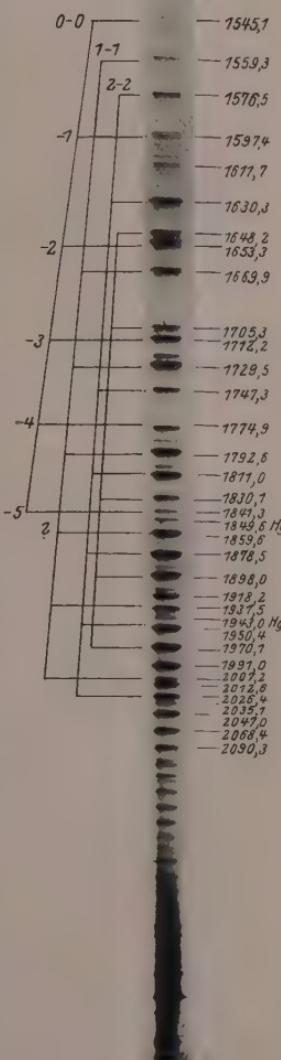


Fig. 2.

<sup>1)</sup> R. T. BIRGE, Physic. Rev. 28, 1157. 1926.

liche Tabelle gibt. Diese Banden treten in einem mit Luft gefüllten Entladungsrohr nach unseren Erfahrungen meist schon von selbst auf<sup>1)</sup> und können, falls nötig, durch Einfüllen weniger Tropfen organischer Substanz, z. B. von Methylalkohol, noch intensiver erhalten werden. Erst nach längerem Durchströmen von Wasserstoff werden sie wieder zum Verschwinden gebracht. Diese *CO*-Banden sind ziemlich gleichmässig über das ganze untersuchte Gebiet verteilt und daher zur Wellenlängeneichung besonders geeignet. In Fig. 2 geben wir eine Abbildung derselben mit den von BIRGE gegebenen Wellenlängen der Bandkanten. Wie in der Arbeit von G. SCHEIBE dienten wieder die beiden Quecksilberlinien (1942 und 1849) als Marken im *H<sub>2</sub>*-Kontinuum. Ausserdem eine Linie im Viellinienspektrum von *H<sub>2</sub>*, deren Lage sich durch eine naheliegende *CO*-Bande genau bestimmen liess.

Bei jeder Aufnahme wurde die Küvette zunächst auf  $\frac{1}{10\,000}$  mm evakuiert und das Wasserstoffspektrum aufgenommen. Die Spektren, die nach Einbringen der Substanz bei steigenden Drucken auf die gleiche Platte aufgenommen waren, wurden dann gegen die erste Aufnahme mit dem Registrierphotometer ausphotometriert. Das Verfahren ist in der zitierten Arbeit<sup>2)</sup> näher beschrieben.

### C. Experimentelle Ergebnisse.

Jodmethyl und Brommethyl wurden in Lösung von HANTZSCH<sup>3)</sup> qualitativ und von SCHEIBE<sup>4)</sup> quantitativ gemessen. Die hier im Quarzultraviolet gefundenen breiten Absorptionsbanden treten auch im Dampfzustand auf<sup>5)</sup>, und zwar zeigt sich, dass auch mit dem grossen Hilger-Spektrographen (Type E 2) keine Feinstruktur zu erkennen ist, also echtes Kontinuum vorliegt. Das Maximum dieser Absorption liegt für Jodmethyl bei etwa  $39\,400\text{ cm}^{-1}$ , für Brommethyl bei etwa  $50\,300\text{ cm}^{-1}$ , und für Chlormethyl ist es in die Gegend von  $58\,000\text{ cm}^{-1}$  verschoben und nur noch schwach ausgebildet.

Bei Jodmethyl folgt nun auf das Maximum des kontinuierlichen Spektrums ein sehr tiefes Minimum. Hier wird Licht noch bei 150 mm Druck (10-cm-Schicht) durchgelassen. Hieran schliesst sich dann nach

---

<sup>1)</sup> Die in demselben Spektralgebiet liegenden Stickstoffbanden sind dem gegenüber von verschwindender Intensität. <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929. <sup>3)</sup> HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 619. 1925. <sup>4)</sup> SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 592. 1925. <sup>5)</sup> Neuerdings wurde dieses breite Band bei Jodalkylen auch von anderer Seite untersucht (T. IREDALE und W. WALLACE, Phil. Mag. [7] **8**, 1093. 1929).

Tabelle 1. Banden des Jodmethyls.

$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\frac{1}{\nu} = \lambda$		$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\frac{1}{\nu} = \lambda$	
60120	1663.4	$D_3?$	52980	1887.5	$B_4$
59680	1675.6		52600	1901.2	
59530	1679.8	$D_2?$	52330	1911.0	
59340	1685.2		52240	1914.3	
58900	1697.8	$D_1$	51890	1927.2	$B_3$
58480	1709.9		51580	1938.7	
58320	1714.7		51510	1941.4	
58010	1723.8		51450	1943.6	
57860	1728.3	$C_4$	51360	1947.0	
57450	1740.6		51310	1949.0	
57290	1745.5		51130	1955.8	
56780	1761.2	$C_3$	50800	1968.5	$B_2$
56170	1780.3		50320	1987.3	
55930	1788.0		50250	1990.0	
55705	1795.2	$C_2$	50190	1992.4	
55080	1815.5		50060	1997.6	
54850	1823.1		49710	2011.6	$B_1$
54625	1830.7	$C_1$	49190	2032.9	$B'$
53570	1866.7		48460	2063.6	$B'$

kurzen Wellen, beginnend bei  $49710 \text{ cm}^{-1}$ , eine Anzahl feiner diskontinuierlicher Banden, deren stärkste schon bei 0.01 mm Druck erscheinen.

In Fig. 3 ist eine der Aufnahmen reproduziert. Man unterscheidet ohne weiteres drei ziemlich weit getrennte Gruppen. Weiter im Ultraviolet ist trotz des fehlenden Kontinuums der Lichtquelle im Viellinienspektrum doch recht gut eine weitere Gruppe schmaler Banden erkennbar, die jedoch nicht genauer ausgemessen werden konnte. Wir bezeichnen die aufeinanderfolgenden Gruppen mit  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ; mit  $A$  bezeichnen wir das Gebiet kontinuierlicher Absorption. Die Banden sind bei niedrigem Druck sehr schmal, so dass ihre Mitte gut eingestellt werden kann. Der Fehler beträgt hier etwa  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , bei den weniger scharfen schwächeren Banden steigt er auf das zwei- bis dreifache an. In Tabelle 1 sind die Wellenlängen, Wellenzahlen und vorläufigen Bezeichnungen der sämtlichen gut ausmessbaren Banden zusammengestellt. Fig. 4 gibt eine schematische Darstellung derselben. Die stärksten Banden zeigen sich bei höherem Druck nach Rot abschattiert. Eine Auflösung der Banden gelang nicht, doch müsste der Linienabstand kleiner als  $20 \text{ cm}^{-1}$  sein. Von den schwachen Banden sind noch zwei Gruppen bemerkenswert mit einem Abstand von je 40 bis  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Bei weiter steigendem Druck treten immer mehr neue Banden auf, und die schon vorhandenen verbreitern sich

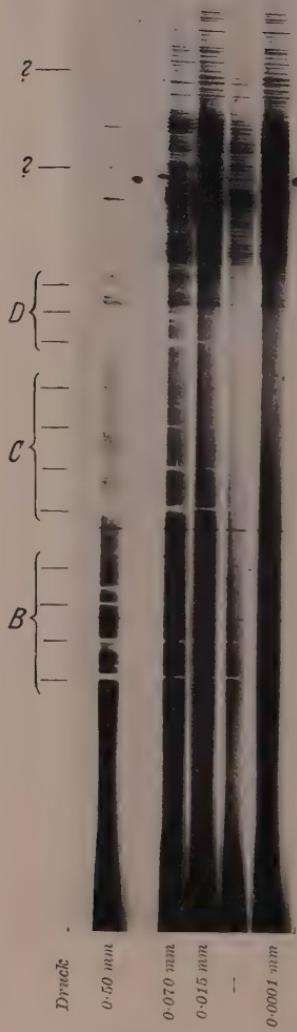


Fig. 3.

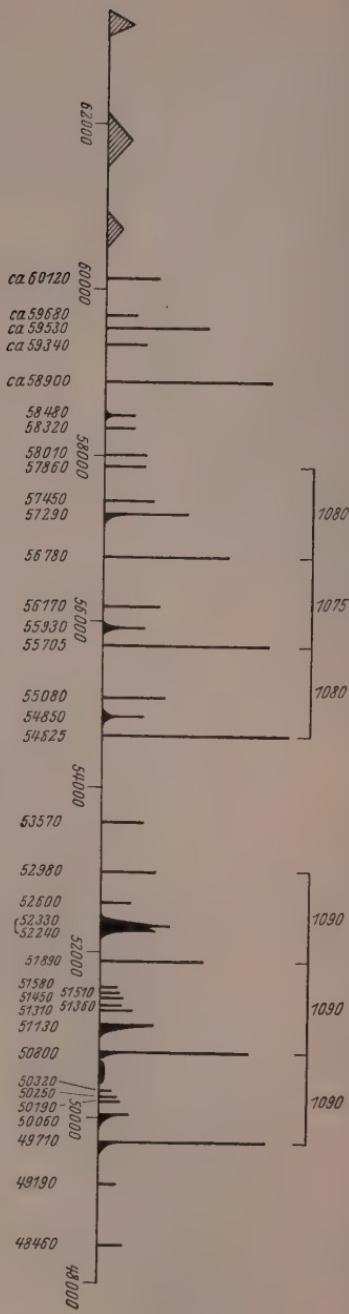


Fig. 4.

weiter, so dass schliesslich nur noch breite, anscheinend kontinuierliche Absorptionsgebiete übrigbleiben. Es treten dann aber noch zwei weitere scharfe Banden auf der langwelligen Seite der ersten Gruppe *B* auf, die wir mit *B'* bezeichnen wollen.

Der allgemeine Typus der Absorption ist bei Brommethyl ähnlich wie bei Jodmethyl, wie auch aus der Fig. 5 und 6 hervorgeht. In

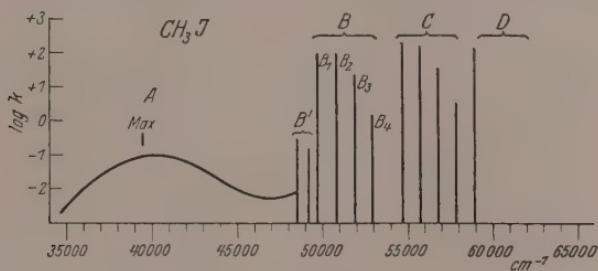


Fig. 5.

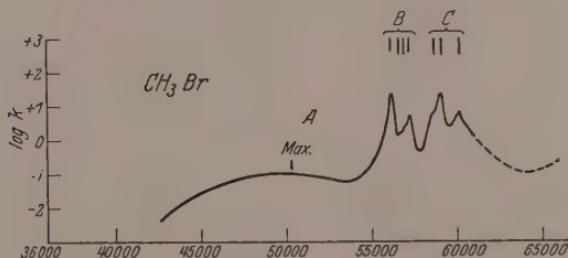


Fig. 6.

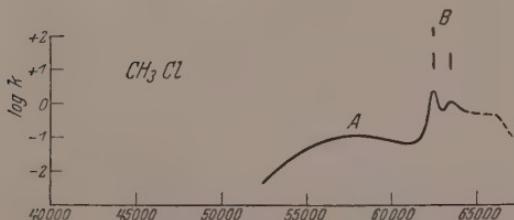


Fig. 7.

den Fig. 5 bis 10 sind die Absorptionsverhältnisse der einzelnen untersuchten Verbindungen masstäblich richtig wiedergegeben. Nur muss zum Logarithmus des Extinktionskoeffizienten eine Konstante addiert werden, die von der Schwärzungskurve der Platten abhängt und die nicht näher bestimmt wurde.

Auch eine Feinstruktur ist bei Brommethyl vorhanden, doch sind die Banden auch bei den kleinsten Drucken erheblich verwaschener als bei Jodmethyl. Ferner ist das Minimum zwischen der kontinuierlichen Absorption und dem Teil mit Feinstruktur nur sehr schwach ausgeprägt, d. h. das Kontinuum reicht noch in diesen Teil hinein.

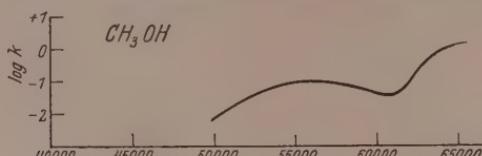


Fig. 8.

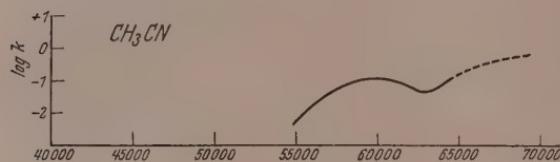


Fig. 9.

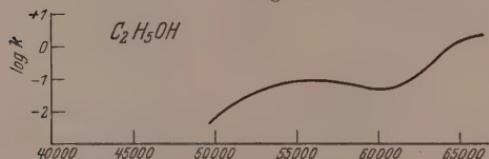


Fig. 10.

Wahrscheinlich hängt gerade damit die Verwischung der Feinstruktur zusammen<sup>1)</sup>). Beim Brommethyl kann man zwei Gruppen deutlich unterscheiden, die wir analog wie bei  $CH_3$  mit  $B$  bzw.  $C$  bezeichnen. Die wenigen gemessenen Banden gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Banden des Brommethylyls.

$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$		$\lambda$
56030	$B_1$	
56850		
57150	$B_2$	
59100	$C_1$	
60180	$C_2$	

<sup>1)</sup> Dieser Zusammenhang wird auf Grund der Überlegungen von FRANCK und SPONER erklärt in einer Arbeit des einen von uns (H.) über diffuse Molekülspektren (Z. Physik, im Erscheinen).

Was vom Brommethyl gesagt wurde, gilt in verstärktem Masse vom Chlormethyl. Das Minimum ist noch weniger ausgeprägt, die Banden noch verwischener. Deutlich vorhanden sind nur zwei Banden bei etwa 62500 und 63500  $\text{cm}^{-1}$ . Auf den Figuren ist die Absorption innerhalb des Viellinienspektrums punktiert angedeutet, da sich ihr Verlauf nur in grossen Zügen angeben lässt.

Während die Intensität des ersten kontinuierlichen Absorptionsgebiets bei den drei Stoffen annähernd gleich bleibt, nimmt die Intensität der Hauptbanden etwa im Verhältnis 100:10:1 von Jodmethyl bis Chlormethyl ab.

Da man die Radikale *OH* und *CN* als Pseudohalogene auffassen kann, haben wir auch noch Methylalkohol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) untersucht. Die Absorptionsverhältnisse gehen aus den Fig. 8 und 9 hervor. Das kontinuierliche Band hat annähernd dieselbe Höhe wie bei den Halogenmethylen. Irgendeine Feinstruktur ist hier nirgends zu erkennen. Beim Acetonitril beginnt die Absorption am weitesten im Ultravioletten. Über den Verlauf der Absorption im Viellinienspektrum unterhalb 62000  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich nur feststellen, dass sie intensiver als oberhalb dieser Gegend ist. Über eine etwaige Feinstruktur kann hier nichts Sichereres ausgesagt werden. Es fällt nun auf, dass LEIFSON für Äthylalkohol Feinstruktur, und sogar eine gesetzmässige Bandenfolge findet, während wir beim Methylalkohol im gleichen Gebiet nichts derartiges feststellen konnten. Wir haben daher auch noch mit besonders sorgfältig gereinigtem Äthylalkohol Aufnahmen gemacht (vgl. Fig. 10). Es wurde keine Spur von Feinstruktur beobachtet, so dass die von LEIFSON beobachteten Banden wohl einer Verunreinigung zugeschrieben werden müssen.

#### D. Diskussion der Ergebnisse.

Der allgemeine Charakter der Absorptionsspektren der zahlreichen von HENRI und seinen Mitarbeitern untersuchten Verbindungen war immer der folgende: Von langen Wellen herkommend zuerst scharfe diskontinuierliche Banden, die von einer gewissen Stelle ab unscharf werden (Prädissoziation), um schliesslich in ein kontinuierliches Spektrum überzugehen. Es fällt sofort auf, dass die von uns hier bei den Methylhalogeniden, insbesondere beim Jodmethyl beobachteten Spektren von ganz anderer Art sind. Bei allen von uns untersuchten Molekülen hat man von langen Wellen herkommend zuerst ein intensives

ausgedehntes kontinuierliches Spektrum, und dann erst ein diskretes Bandenspektrum, das im Falle des Jodmethyls sehr ausgedehnt ist und keine Andeutung einer Prädissoziation zeigt.

### 1. Die kontinuierlichen Absorptionen.

Im Gegensatz zu den von HENRI und seinen Mitarbeitern gefundenen kontinuierlichen Spektren, die sich an die Bandenfolgen nach kurzen Wellenlängen anschliessen und daher anscheinend mit diesen in einem ähnlichen Zusammenhang stehen<sup>1)</sup>, wie etwa nach FRANCK das kontinuierliche Absorptionspektrum des  $J_2$  mit den diskreten Banden desselben, ist bei den hier an den Methylhalogeniden beobachteten Kontinua sofort klar, dass sie mit den diskontinuierlichen Banden nichts zu tun haben können, sondern dem Übergang des Moleküls zu einem ganz anderen Elektronenzustand ( $A$ ) entsprechen, der in diesem Falle nicht stabil ist.

Offenbar bedeutet das Absorptionskontinuum eine Dissoziation durch Lichtabsorption. Es fragt sich, welcher Art dieser Elementarprozess ist. Zunächst ist anzunehmen, dass bei allen untersuchten Verbindungen der Elementarvorgang ein analoger ist. Eine Abtrennung eines  $H$ -Atoms kommt daher nicht in Frage, da beim  $CH_3J$  sich das Kontinuum sehr weit nach langen Wellen erstreckt, viel weiter, als mit der chemisch bekannten Abtrennungsarbeit von  $H$  vereinbar wäre. Es bleibt daher als plausibelster Vorgang die Dissoziation in  $CH_3$  und Halogen bzw.  $OH$  oder  $CN$ . Der Verschiebung des Maximums nach Ultraviolett in der Reihe  $J$ ,  $Br$ ,  $Cl$  entspricht die Zunahme der Abtrennungsarbeit (vgl. Tabelle 3). Ebenso wie bei den Elementmolekülen muss man wohl auch hier eine Dissoziation

Tabelle 3.

Molekül	Chem. Abtrennungsarbeit des Halogens in kcal	Beginn der kontinuierl. Absorption bei gleicher Extinktion in kcal <sup>2)</sup>	Überschussenergie bei Annahme der Anregung des Halogens <sup>2)</sup>
$CH_3J$	44	102 (112)	37 (46)
$CH_3Br$	59	123 (143)	54 (74)
$CH_3Cl$	73	151 (164)	76 (89)

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu jedoch die oben genannte Arbeit des einen von uns über diffuse Molekülspektren. <sup>2)</sup> Da der Beginn einer kontinuierlichen Absorption und auch das flache Maximum nur unsicher zu bestimmen ist, wurde die Wellenlänge zugrunde gelegt, bei der die Extinktion = 0·01 war. Die Zahlen in Klammern bedeuten die entsprechenden Werte für das Maximum.

in ein normales und ein angeregtes Atom bzw. Molekül annehmen. Ob das  $CH_3$ -Radikal oder das Halogenatom angeregt ist, bleibt dabei fraglich. Energieniveaus des  $CH_3$  sind nicht bekannt. Eine gewisse Ähnlichkeit mit Fluor wäre vielleicht zu erwarten. Wenn man annimmt, dass das Halogenatom angeregt ist, findet man eine beträchtliche Überschussenergie (über Trennungsarbeit — Anregungsenergie, vgl. die letzte Spalte der Tabelle 3), mit der das Molekül im Maximum der Absorption auseinanderfliegt. Wenn man die beiden unteren Potentialkurven der Fig. 11, die oberen und unteren Zustand bei diesem Absorptionsvorgang darstellen sollen, betrachtet und das FRANCKsche Prinzip berücksichtigt, dass nur solche Übergänge stattfinden, bei denen sich der Kernabstand im Augenblick der Absorption nur wenig zu ändern braucht, erscheint das ganz plausibel. Auch wenn nicht das Halogen, sondern das  $CH_3$ -Radikal angeregt ist, dürfte eine grosse Überschussenergie vorhanden sein, wenn man annimmt, dass bei diesem wie beim  $F$  die erste Anregungsstufe sehr nahe dem Grundzustand liegt. Bei  $OH$  und  $CN$  sind verschiedene Anregungen bei dem Dissoziationsvorgang möglich, entsprechend den verschiedenen bekannten tiefliegenden Energieniveaus dieser Radikale. Da eine Entscheidung darüber, welche von diesen hier in Frage kommt, doch nicht möglich ist, wollen wir von einer näheren Diskussion der Kontinua von  $CH_3OH$  und  $CH_3CN$  vorläufig absehen.

Ganz analoge Dissoziationsprozesse treten bei den Halogenwasserstoffen auf, die ja in mancher Beziehung den hier untersuchten Verbindungen ähnlich sind. Schon BONHOEFFER und FARKAS<sup>1)</sup> haben die

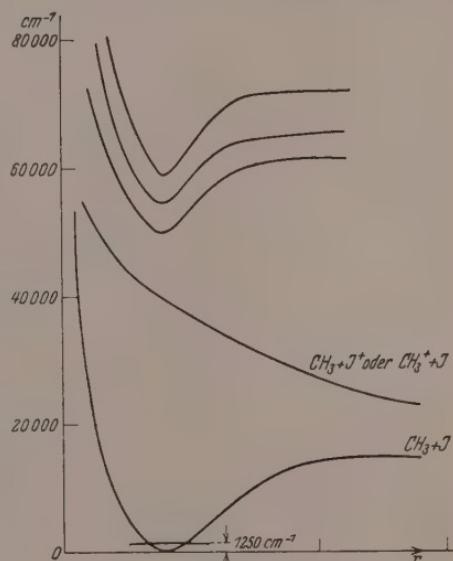


Fig. 11.

<sup>1)</sup> BONHOEFFER und FARKAS, Z. physikal. Ch. (A) **132**, 235. 1928. Siehe auch FRANCK und KUHN, Z. Physik **43**, 164. 1927, die die Überschussenergie der Anregung des  $I$ -Atoms zuschrieben.

kontinuierliche Absorption des gasförmigen Jodwasserstoffs, die sich vom äussersten Quarz-Ultraviolett bis ins SCHUMANN-Gebiet erstreckt, dem Elementarakt einer Zerlegung in *H*-Atom und *J*-Atom zugeordnet. Das erste der von LEIFSON (loc. cit.) gefundenen Absorptionsbanden des *HCl* dürfte dem gleichen Elementarakt zuzuschreiben sein. Für beide Stoffe liegt der Beginn der Absorption etwa 20 kcal kurzwelliger, als er sich aus Trennungsarbeit + Anregungsarbeit des Halogenatoms errechnet. Vielleicht ist auch die von LEIFSON beobachtete kontinuierliche Absorption des Wasserdampfes analog als Zerfall in *H* und *OH* zu deuten. Auch hier liegt der Beginn der Absorption etwa 40 kcal kurzwelliger als der in obiger Art berechnete Betrag.

## 2. Die diskontinuierlichen Absorptionen.

Bei der Diskussion der diskontinuierlichen Banden beschränken wir uns im wesentlichen auf die des *CH<sub>3</sub>J*, die ja am deutlichsten und schärfsten ausgeprägt sind. Auf die Gesetzmässigkeit in den Hauptbanden wurde oben schon hingewiesen. Die mit *B*<sub>1</sub> . . . *B*<sub>4</sub> bezeichneten Banden haben alle den Abstand 1090 cm<sup>-1</sup>, die mit *C*<sub>1</sub> . . . *C*<sub>4</sub> bezeichneten einen solchen von 1080 cm<sup>-1</sup>. Die Gruppen *B* und *C* lassen sich also durch die Formeln

$$B = 49\,710 + 1090 n'$$

$$\text{bzw. } C = 54\,625 + 1080 n'$$

darstellen<sup>1)</sup>. Bei den Gruppen *D* und *E* lassen sich solche Regelmässigkeiten, offenbar nur wegen des fehlenden kontinuierlichen Untergrundes, nicht feststellen.

Der Abstand 1090 bzw. 1080 cm<sup>-1</sup> bedeutet eine Schwingungsfrequenz des Moleküls im angeregten Zustand. Schwingungsfrequenzen von ganz ähnlicher Grössenordnung fanden HENRI und seine Mitarbeiter bei allen von ihnen untersuchten Molekülen. Während sie aber immer nur eine solche Gruppe mit einem derartigen Abstand der Hauptbanden fanden, haben wir hier mehrere solche Gruppen vor uns. Es fragt sich vor allem, in welcher Beziehung diese verschiedenen Gruppen zueinander stehen<sup>2)</sup>. Es liegt zunächst nahe anzunehmen, dass es sich auch um sukzessive Schwingungsniveaus, nur mit viel grösserer

1) Gesetzmässigkeiten in den Banden der Gruppen *B* und *C*, die zwischen den Hauptbanden liegen, haben wir nicht ermitteln können. 2) Es ist nicht etwa die Gruppe *C* eine Fortsetzung von *B*, da der Abstand der letzten Bande von *B* von der ersten von *C* kein ganzzahliges Vielfaches von 1090 cm<sup>-1</sup> ist.

Schwingungsfrequenz handelt. Dagegen sprechen aber eine Reihe gewichtiger Gründe:

1. Vor allen Dingen die Grösse dieser Schwingungsquanten: der Abstand der Gruppe *B* und *C* ist  $4915 \text{ cm}^{-1}$ , also von der Grössenordnung des Abstands der Gruppe *B* vom Maximum des Kontinuums *A*, der Abstand von *C* und *D* ist  $4260 \text{ cm}^{-1}$ . Die grösste bisher bekannte Schwingungsfrequenz ist die des Wasserstoffs im Grundzustand, nämlich  $4262 \text{ cm}^{-1}$ . Alle anderen Moleküle müssen, wenn nicht die Bindungsfestigkeit sehr viel grösser als bei  $H_2$  ist, kleinere Schwingungsfrequenzen haben, da diese umgekehrt proportional der Wurzel aus der resultierenden Masse sind. Es ist schwerlich anzunehmen, dass  $CH_3J$  in einem angeregten Zustand eine grössere Bindungsfestigkeit hat als  $H_2$  im Grundzustand. Alle durch Ultrarot- und RAMAN-Effekt-Untersuchungen gefundenen Schwingungsfrequenzen des Grundzustands von Kohlenstoffverbindungen liegen unterhalb  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Die grösste Schwingungsfrequenz, die immer etwa von der Grösse  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ist, wird allgemein und wohl mit Recht der *C-H*-Bindung zugeschrieben. Das scheint aber auch, da alle anderen Schwingungen in diesen Molekülen zwischen Atomen bzw. Atomgruppen grösserer Masse erfolgen, die grösste Frequenz zu sein, die in einer Kohlenstoffverbindung vorkommen kann, wenn man nicht annehmen will, dass durch gemeinsame Schwingung mehrerer *H*-Atome gegen das *C*-Atom grössere Schwingungsquanten entstehen können, was wenig plausibel erscheint. Gegen diese letztere Annahme spricht aber in unserem Falle der Halogenmethylene weiterhin:

2. Die Abhängigkeit des Gruppenabstands *B-C* vom Halogen. Beim  $CH_3Br$  ist er nur noch  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , während der Abstand  $1090 \text{ cm}^{-1}$  der Hauptbanden in den Bandengruppen ziemlich genau wiederkehrt, also wohl irgendeiner Schwingung in der  $CH_3$ -Gruppe zukommt.

3. Wenn wirklich der Abstand von *B* und *C* eine Schwingungsfrequenz des angeregten Moleküls wäre, wäre zu erwarten, dass alle anderen Frequenzen durch diese starke Schwingung infolge Kopplung beträchtlich geändert werden. Ein solcher Vorgang ist es ja gerade, der eine weitere Analyse der einzelnen Gruppen und ein Auffinden weiterer Schwingungsfrequenzen so schwierig macht. In Wirklichkeit sind aber die Abstände der Hauptbanden in beiden Gruppen nahezu gleich.

4. Schliesslich wäre bei einer so festen Bindung, wie sie einer Frequenz von  $4900 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen würde, eine so starke Abnahme

schon des zweiten Schwingungsquants ( $4260 \text{ cm}^{-1}$ ), wie man sie hier annehmen müsste, sehr unwahrscheinlich.

Aus all diesen Gründen erscheint es uns sehr unwahrscheinlich, dass die verschiedenen Gruppen verschiedenen Schwingungszuständen des Moleküls entsprechen. Vielmehr glauben wir, dass man es hier mit Übergängen zu verschiedenen Elektronenzuständen des Moleküls zu tun hat. Für diese Annahme bestehen alle die genannten Schwierigkeiten nicht. Die Grösse des Abstands der Gruppen und die starke Abnahme des zweiten gegenüber dem ersten, sowie die Abhängigkeit vom Halogen, ist dadurch ohne weiteres verständlich. Der letztere Umstand deutet darauf hin, dass es sich um eine Anregung in der Bindung zwischen Halogen und *C* handelt. Wenn man dies annimmt, ist auch sehr verständlich, warum sich die Schwingungsfrequenz  $1090 \text{ cm}^{-1}$  in den Gruppen *B* und *C* so wenig ändert. Natürlich ist nicht gesagt, dass auch die Gruppen *D* und *E* einer Anregung in der Halogen-*C*-Bindung entsprechen.

Wenn unsere Annahme richtig ist, haben wir also in den Halogenmethylen eine ganze Reihe von höheren Elektronenniveaus nachgewiesen. Bisher war ja nach den Arbeiten von HENRI und seiner Schule, wohl infolge der Beschränkung auf das mit Quarzspektrographen zugängliche Gebiet, immer nur ein angeregter Elektronenzustand durch die ultravioletten Absorptionsspektren nachgewiesen worden. In der folgenden Tabelle 4 fassen wir noch einmal die gefundenen Elektronenniveaus zusammen. Für Jodmethyl geben wir in Fig. 11 eine schematische Darstellung der Energieniveaus mit den zugehörigen Potentialkurven. Die letzteren sollen nur ein ungefähres Bild geben. Eine Bestimmung der Grösse der Dissoziationswärmen und der Dissoziationsprodukte für die Zustände *B*, *C* usw. ist leider nicht möglich, da bei der vorliegenden Messgenauigkeit ein Zusammendrücken der Schwingungsniveaus nicht feststellbar, und daher eine Extrapolation der Konvergenzstelle nicht ausführbar ist.

Tabelle 4.

	<i>CH<sub>3</sub>J</i>	<i>CH<sub>3</sub>Br</i>	<i>CH<sub>3</sub>Cl</i>
Grundzustand	0	0	0
<i>A</i>	35000—45000	42000—54000	52000—62000
<i>B</i>	49710	56200	62500
<i>C</i>	54625	59000	
<i>D</i>	58885		
<i>E</i>			

Es liegt nahe, die bei hohem Druck auf der langwelligen Seite der Gruppe  $B$  auftretende Gruppe  $B'$  als Absorption der wenigen Moleküle zu erklären, die sich bei Zimmertemperatur in angeregten Schwingungszuständen des Grundzustands befinden. Für die langwelligste Bande scheint dies gesichert zu sein, denn 1. ist ihr Abstand von der Bande  $B_1$   $1250 \text{ cm}^{-1}$ , was nach BENNET und MEYER<sup>1)</sup> gerade eine intensive Ultrarotbande des gasförmigen  $\text{CH}_3\text{J}$ , also eine Grundschwingungsfrequenz ist<sup>2)</sup>. Die fragliche Bande würde also danach zum selben oberen Zustand wie  $B_1$  führen, nur nicht vom schwingungsgelosen, sondern eben vom mit einem Quant  $1250 \text{ cm}^{-1}$  schwingenden Grundzustand. Die  $B_2$  entsprechende Bande verschwindet offenbar in  $B_1$ , die ja bei hohem Druck stark verbreitert ist; 2. das von uns roh gemessene Intensitätsverhältnis ist etwa 1:400. Das stimmt aber gerade mit der mit Hilfe des BOLTZMANN-Faktors berechneten relativen Zahl der bei Zimmertemperatur schwingenden Moleküle überein (berechnet mit  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ; 1:370).

In den Arbeiten von HENRI und seinen Schülern sind oft recht intensive Banden, die zwischen den Hauptbanden liegen, als Banden eingeordnet worden, die vom einfach oder sogar mehrfach mit einer Frequenz von etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  schwingenden Grundzustand ausgehen. Auf Grund des oben angegebenen Intensitätsverhältnisses der Banden, die vom schwingungsgelosen und vom einfach schwingenden Grundzustand ausgehen, erscheinen uns diese Einordnungen etwas zweifelhaft. Sie wären mit Hilfe ähnlicher Intensitätstests, wie wir sie ausgeführt haben, nachzuprüfen.

In den einzelnen Gruppen ist immer die erste Bande die intensivste. Dies ist auf Grund der bekannten FRANCKSchen Überlegungen, die zweifellos auch für mehratomige Moleküle gelten, ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, dass der Kernabstand im Grundzustand und im angeregten Zustand nahezu derselbe ist. Die Intensität in einer solchen Gruppe nimmt daher ziemlich rasch ab. Bei den meisten der von HENRI untersuchten Absorptionsspektren ist die erste Bande nicht die intensivste, sondern die Intensität der Hauptbanden nimmt erst zu und dann wieder ab. Das ist offenbar dadurch zu erklären, dass bei diesen Molekülen der Kernabstand im oberen Zustand

---

<sup>1)</sup> BENNET und MEYER, Physic. Rev. [2] 32, 888. 1928. <sup>2)</sup> Die zweite Bande würde einer Ultrarotbande  $520 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen. Das ist aber ein Gebiet, das von den genannten Autoren nicht untersucht wurde.

merklich grösser ist als im Grundzustand. So kommt es, dass die von HENRI gefundenen Bandenfolgen beträchtlich länger sind, als die von uns beim  $CH_3J$  gefundenen.

---

Die vorliegende Untersuchung konnte infolge einer freundlichen Einladung von Prof. J. FRANCK in dessen Institut in Göttingen ausgeführt werden. Für die Überlassung der Institutsmittel und wertvolle Ratschläge sind wir ihm und den Assistenten des Instituts zu grossen Dank verpflichtet. Dem einen von uns (H.) wurde der Aufenthalt durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes ermöglicht, dem anderen (SCH.) durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und des Bayerischen Ministeriums für Unterricht und Kultus. Beiden möchten wir auch hier unseren herzlichen Dank hierfür zum Ausdruck bringen.

Bristol. H. H. WILLS, Physical Laboratory, University.  
Erlangén, Phys. chem. Abt. d. Inst. f. ang. Chemie d. Universität.

---

# Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$ , $Na + HgBr_2$ .

Von

**Haruo Ootuka.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 29.)

Die früheren Arbeiten über hochverdünnte Flammen von  $Na$  mit  $Cl_2$ ,  $J_2$  und  $HgCl_2$  werden durch eine Untersuchung der Flammen von  $Na$  mit  $Br_2$  und  $HgBr_2$  ergänzt. Der früher angenommene Reaktionsmechanismus wird bestätigt.

Die vorliegende Mitteilung schliesst sich an frühere Arbeiten über das Verhalten hochverdünnter Flammen an. Sie liefert je ein weiteres Beispiel für die Typen I und II des Reaktions- und Leuchtmechanismus<sup>1)</sup>.

## Die $Na + Br_2$ -Flamme.

Das entscheidende Merkmal des Typus I, der die Reaktion  $Na + Br_2$  angehört, ist, dass in der primären Reaktion atomares Halogen entsteht und das Licht seinen Ursprung der Reaktion dieses atomaren Halogens mit dem Natriumdampf verdankt. Da atomares Halogen mit messbarer Geschwindigkeit nur mit dem molekularen Anteil des Natriumdampfes reagieren kann, so werden höchstens so viel Lichtquanten emittiert, als Halogenatome mit Natriummolekülen reagieren. Der Umfang dieser Reaktion wird wesentlich beeinträchtigt durch die Konkurrenz der Wandreaktion, welche die Halogenatome (ohne Lichteerregung) mit Natriumatomē vereinigt.

Die Gesamtgestalt der Reaktion von  $Na + Br_2$  sollte demnach sein:

Primärreaktion: I.  $Na + Br_2 \rightarrow NaBr + Br$ ,

Sekundärreaktion: {IIa.  $Na + Br \rightarrow NaBr$  an der Wand,  
IIb.  $Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$  im Gasraume.}

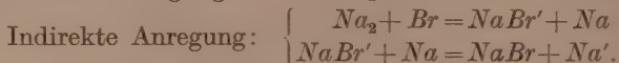
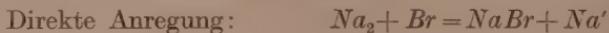
Die Wärmetönungen der Reaktionen sind der Reihe nach:

I.	40.5 Kcal,
IIa.	86      ,
IIb.	68      , <sup>2)</sup> .

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Chem. (B) 1, 36. 1928.    <sup>2)</sup> Die Dissoziationswärme von  $Na_2$  ist hier zu 18 kcal angenommen. Die Unterlagen hierfür werden weiter unten erörtert.

Man sieht es damit bestätigt, dass auch hier die Primärreaktion die *D*-Linie nicht anzuregen vermag, da hierzu (pro Mol gerechnet) 48.5 kcal nötig sind, wogegen sie nur 40.5 kcal liefert. Dagegen ist die energetische Bedingung für die Lichtanregung auch hier erfüllt bei der Reaktion II b, und es kann diese daher auch hier als der licht-anregende Prozess betrachtet werden.

Für die Art, wie das Licht durch die Reaktion  $\text{Na}_2 + \text{Br}$  erzeugt wird, gäbe es noch die zwei Möglichkeiten:



Die Entscheidung ist (auf Grund spektroskopischer Beobachtungen, sowie der Auslöschung der Chemiluminescenz durch Stickstoff) im analogen Falle der Natrium-Chlorflamme zugunsten der indirekten Anregung getroffen worden und es ist anzunehmen, dass diese auch hier die wirksame ist<sup>1)</sup>. Dieser Punkt ist in der vorliegenden Arbeit nicht näher geprüft worden.

Das wichtigste Kennzeichen des angenommenen Reaktionsmechanismus ist das Verhalten des Lichts bei Überhitzung der Flamme. Eine Erhitzung muss den molekularen Anteil des Natriumdampfes vermindern und somit die lichtanregende Gasreaktion  $\text{Na}_2 + \text{Br} = \text{NaBr} + \text{Na}$  zugunsten der lichtlos verlaufenden Wandreaktion  $\text{Na} + \text{Br} = \text{NaBr}$  schwächen. Da nach dem analogen Fall der Natrium-Chlorflamme zu schliessen, die Wandreaktion den überwiegenden Teil der Sekundärreaktion ausmacht und somit für die Grösse und Verteilung der stationären Konzentration an atomarem Br bestimmt ist, so ist die Lichtmenge (die von einer bestimmten Anzahl von in Reaktion tretenden Bromatomen bei gegebenem Natriumdampfdruck erzeugt wird) einfach proportional der Konzentration der Natrium-moleküle. Die Abnahme der Lichtstärke bei Überhitzung der Lumineszenzflamme ist somit ein Mass für die Abnahme des molekularen Anteils im Natriumdampf und daher auch ein Mass für die Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle. Es ist  $\frac{d \log L}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$ , wenn  $L$  die Lichtstärke und  $Q$  die Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle bedeutet.

Nach diesem Prinzip ist die Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle aus der Abschwächung des Lichts durch Erhitzung der Leuchtzone

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, loc. cit., S. 42.

bei der Natrium-Chlorflamme bereits einmal eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>). Als Ergebnis fand man  $18 \pm 2$  kcal. Einige Messungen, die an der zur Untersuchung weniger geeigneten  $Na + J_2$ -Flamme ausgeführt wurden<sup>2)</sup>, ergaben im Mittel 16.5 kcal, was angesichts der ungünstigen Messbedingungen (geringe Lichtstärke) als ausreichende Übereinstimmung bewertet wurde.

Die Überhitzung der Natrium-Bromflamme ist in sechs unabhängigen Versuchen ausgeführt worden, indem wir die Temperatur zwischen den Grenzen 298° und 401° steigen und fallen ließen. Als Flammen wurden dabei, wie bei den früheren ähnlichen Versuchen auch diesmal Düsenflammen<sup>3)</sup> verwendet. Die in der Tabelle 1 verzeichneten Ergebnisse führen zu einer Dissoziationswärme  $19 \pm 1$  kcal. Die Übereinstimmung mit dem aus der Natrium-Chlorflamme gewonnenen Wert ist durchaus befriedigend (der aus der  $Na + J_2$ -Flamme erschlossene kann als viel weniger zuverlässig beiseite gelassen werden). In Berücksichtigung beider Messreihen ist der wahrscheinlichste Wert für die Dissoziationswärme 18.5 kcal mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 1$  kcal.

Tabelle 1. Bestimmung der Dissoziationswärme von  $Na_2$   
aus den Überhitzungsversuchen.

Versuchsreihe	Untere Temperatur (abs.)	Obere Temperatur (abs.)	Verhältnis der Lichtstärken	$J\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^4$	$J \log L$	$Q$ in kcal
1	576	674	1 : 0.092	2.51	1.04	19
		646	1 : 0.154	1.87	0.81	20
		606	1 : 0.456	0.85	0.34	18.5
2	571	593	1 : 0.574	0.63	0.24	18
		595	1 : 0.506	0.70	0.30	20
		598	1 : 0.487	0.79	0.31	18

Mittel: 19

Der spektroskopische Befund, der sich aus der Bandenkonvergenzstelle ergab, war ursprünglich etwas von dem unseren abweichend, indem die Dissoziationswärme zu  $23.0 \pm 2.5$  kcal herauskam<sup>4)</sup>). Inzwischen hat jedoch eine Überprüfung durch BIRGE<sup>5)</sup> zu einem Wert von  $19.5 \pm 0.5$  kcal geführt, der mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, loc. cit., S. 42. <sup>2)</sup> H. OOTUKA und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 65. 1928. <sup>3)</sup> BOGDANDY und POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 1, 27. 1928. <sup>4)</sup> W. LOOMIS, Physic. Rev. 31, 323. 1928. <sup>5)</sup> Mitgeteilt durch E. L. KINSEY, Nat. Acad. Science 15, 40. 1929.

Nebst dem Verhalten bei der Überhitzung sind noch kennzeichnend für die Flammen vom Typus I der verhältnismässig starke Anstieg der Lichtausbeute bei wachsendem Partialdruck des Natriumdampfes und ausserdem die im Verhältnis zur Niederschlagszone verbreiterte Lichtzone der Düsenflamme.

Beide Eigenschaften hängen mit dem Charakter der Sekundärreaktion zusammen: Der starke Anstieg der Lichtausbeute ist durch das Anwachsen der Konzentration der  $Na_2$ -Moleküle im Natriumdampf verursacht. Die im Verhältnis zur Niederschlagszone ver-

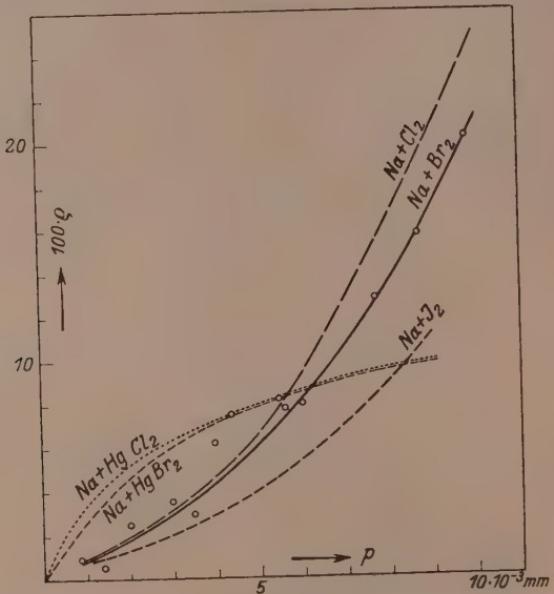


Fig. 1. Lichtausbeute ( $q$ ) in Abhängigkeit vom Partialdruck des Na-Dampfes.

breiterte Lichtzone wird dadurch bedingt, dass die das Licht erzeugenden Halogenatome mit dem atomaren Natriumdampf im Gasraum nicht reagieren können und sich daher im Rohre über wesentlich längere Strecken ausbreiten, als das in die Primärreaktion eintretende molekulare Halogen.

Bezüglich des ersten Punktes gibt die Fig. 1 das Resultat unserer Messungen wieder, die auch hier wieder, wie nicht anders möglich, an Düsenflammen ausgeführt wurden. Man sieht in Fig. 1, dass sich die Lichtausbeutekurve nach oben krümmt, ähnlich wie bei den zum gleichen Typus gehörigen Reaktionen Natrium + Chlor und Natrium

+ Jod (deren Kurven gestrichelt eingezeichnet sind) und in deutlicher Abweichung von den Kurven der Flammen Natrium+ Sublimat und Natrium+ Quecksilberbromid, die ebenfalls in der Figur stehen, jedoch erst später besprochen werden sollen.

Die Verteilung des Lichts und Niederschlags einer Düsenflamme findet sich in Fig. 2 an einem typischen Versuchsbeispiel veranschaulicht. Es ist zu bemerken, dass zwar die breitere Lichtverteilung zweifellos hervortritt (und besonders deutlich, wenn man die Fig. 5 heranzieht, die die Verteilung in der dem Typus II angehörigen  $Na + HgBr_2$ -Flamme wiedergibt), dass aber die Lichtverteilungskurve doch etwas schmäler erscheint als bei den früher geprüften Flammen  $Na + Cl_2$  und  $Na + J_2$ <sup>1)</sup>.

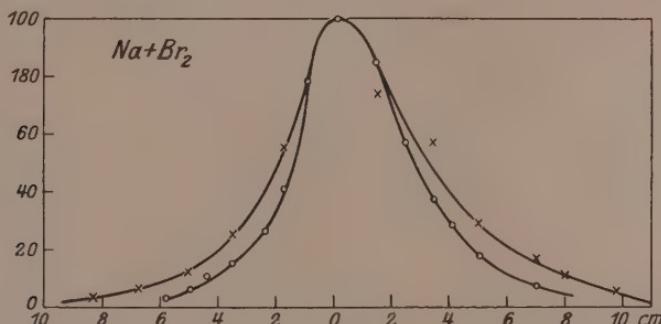


Fig. 2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme.

× Relative Lichtstärken. ○ Relative Niederschlagsmengen.

Über diese Besonderheit der  $Na + Br_2$ -Flamme wollen wir uns nicht allzusehr verbreiten, da wir nicht sicher sind, ob die Erscheinung nicht auf Störungen beruht, die dadurch entstehen können, dass das Brom schwerer vom Wasser zu befreien ist als Chlor und Jod<sup>2)</sup>. Nur erwähnt sei, dass die kürzere Lichtzone einen verhältnismässig rascheren Verlauf der Reaktionen des atomaren Broms (Sekundärreaktionen) sowohl an der Wand als auch im Gasraum bedeutet, was aus den später mitzuteilenden Zahlen noch ersichtlich sein wird.

In quantitativer Hinsicht wurden unsere Versuche auf dieselbe Weise rechnerisch analysiert, wie dies zuerst von M. POLANYI und G. SCHAY für die Natrium- und Chlorflamme und nachher von G. SCHAY

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, loc. cit., Fig. 1. H. OOTUKA und G. SCHAY, loc. cit., Fig. 2. <sup>2)</sup> Die Trocknung muss bei Brom mit  $P_2O_5$  erfolgen, wogegen in den anderen Fällen eine scharfe Abfraktionierung durchführbar ist.

und dem Verfasser für die Natrium-Jodflamme geschenken ist. Wir wollen hier auf die nähere Erörterung der rechnerischen Grundlagen, die in diesen Arbeiten niedergelegt worden sind, verzichten und nur die Ergebnisse nebst ihrer Erläuterung mitteilen.

Man findet zunächst in der Tabelle 2 die quantitative Darstellung der Verteilungskurven des Lumineszenzlichts. Die darin vorkommenden  $\gamma$ -Werte sind ein Mass für die Steilheit, mit der die Lichtkurve abfällt, wenn dieser Abfall gemäss einer Funktion  $e^{-\gamma x}$  dargestellt wird. Ausserdem kommen in der Tabelle noch vor die prozentuale Lichtausbeute  $\varrho$ , der Druck  $p_1$  des Natriumdampfes an der Düse, die Dissoziationskonstante  $\alpha$  der  $Na_2$ -Moleküle, der Querschnitt  $q$ , der Diffusionswiderstand im Rohre („Rohrwiderstand“)  $K_3$ <sup>1)</sup> und schliesslich das Produkt  $k'_2 c$ , wo  $k'_2$  die Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion  $Na_2 + Br$  bedeutet und  $c$  ein als „wahre Lichtausbeute“ bezeichneter Faktor ist, der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein Elementarprozess



zur Anregung eines  $Na$ -Atoms (und damit zur Emission eines Lichtquants) führt.

Tabelle 2. Auswertung der Messungen über die  
Lichtverteilung und die Ermittlung des Produkts  $k'_2 c$ .

Nr.	$\gamma$	$\varrho$	$p_1$ in Bar	$T_{abs.}$	$\alpha$	$q$	$K_3$	$k'_2 c$
80	0.28	2.8	4.6	573	$3 \cdot 10^3$	6.9	$1.8 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
81	0.36	0.5	2.1	558	$3 \cdot 10^3$	6.9	$1.8 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
82	0.25	2.4	2.9	563	$3 \cdot 10^3$	6.9	$1.8 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^{-7}$
83	0.22	6.4	5.5	583	$3 \cdot 10^3$	6.9	$1.8 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
Mittel								$3.4 \cdot 10^{-7}$

Um nun die beiden Werte  $k'_2$  und  $c$  einzeln zu bestimmen, muss man auf die quantitative Deutung der Lichtausbeutekurve eingehen. Ganz roh erkennt man aus Fig. 1 zunächst, dass die „wahre Lichtausbeute“  $c$  jedenfalls höher als 0.2 sein muss, und zwar wesentlich höher, da bei  $\varrho = 0.2$  die Kurve noch im starken Ansteigen begriffen ist. Um weiter zu kommen, muss man versuchen, den möglichen Wert von  $c$  mit Hilfe einer theoretisch begründeten Extrapolation zwischen seinem unteren Grenzwert 0.2 und seinem äusserstensfalls möglichen

1) Vgl. H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 1, 10. 1928.

oberen Grenzwert 1 noch etwas näher einzuschränken. Hierzu steht zur Verfügung der Ausdruck der Lichtausbeute<sup>1)</sup>:

$$\frac{\varrho}{c - \varrho} = \frac{r \cdot k'_2}{2 k''_2 \kappa} p_1^{2-\omega}. \quad (1)$$

Die Größen  $k''_2$  und  $\omega$ , die hier auftreten, beziehen sich auf die sekundäre Wandreaktion. Sie sind definiert durch die Annahme, dass der Umsatz an der Wand ( $u''_2$ ) sich ergibt als Produkt der Oberfläche  $\sigma$  der Längeneinheit, des Druckes ( $p_3$ ) der Halogenatome, sowie der Geschwindigkeitskonstante  $k''_2$  und einer gebrochenen Potenz  $p_1^\omega$  des Natriumdampfdruckes:

$$u''_2 = \sigma \cdot p_3 \cdot k''_2 \cdot p_1^\omega. \quad (2)$$

Für die Bestimmung von  $c$  sind dabei nur die Bestandteile massgebend, die in der logarithmierten Gleichung

$$\log \frac{\varrho}{c - \varrho} = \text{const} + (2 - \omega) \log p_1 \quad (3)$$

das variable Glied bilden. Die Versuchsergebnisse lassen sich an Hand dieser Gleichung am bequemsten mit  $c = 1$  darstellen (Fig. 3), (wobei  $\omega \sim 0.4$  herauskommt). Dagegen versagt die Darstellung bereits sehr deutlich, wenn man  $c = 0.5$  einsetzt. Es ist also  $0.5 < c < 1$ . Wahrscheinlich liegt der Wert in der Mitte zwischen den Grenzen, doch wollen wir, da dies nicht genau feststellbar ist, in der Folge abgerundet  $c = 1$  setzen. Wir erhalten dann für  $k'_2$  (Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion  $Na_2 + Br$ ) als Mittelwert  $3.4 \cdot 10^{-7}$ , wobei wir daran denken müssen, dass bei Annahme des niedrigst möglichen Wertes von  $c$  der Wert  $k'_2$  bis fast auf das Doppelte steigen würde.

Führt man in Gleichung (1)  $c = 1$  und  $\omega = 0.4$  ein, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Wandreaktion  $k''_2 = 2.5 \cdot 10^{-8}$ . Damit sind die Konstanten der beiden sekundären Elementarprozesse abgeschätzt.

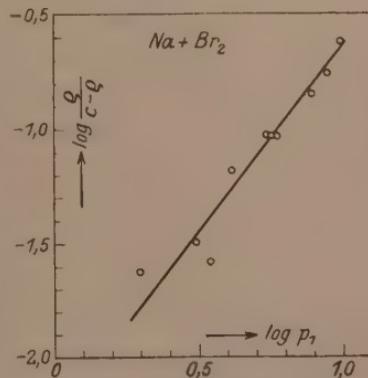


Fig. 3. Darstellung der Lichtausbeute gemäss Gleichung (3). (Wahre Lichtausbeute  $c = 1$  angenommen.)

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, loc. cit., S. 53. Die dortige Formel ist etwas umgeformt worden.

Wir wollen diese nun noch mit den entsprechenden Konstanten der Reaktionen  $Na + Cl_2$  und  $Na + J_2$  vergleichen, mit der sie zusammen eine homologe Reihe bilden. Es ergibt sich das in der Tabelle 3 verzeichnete Bild.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Gas- und Wandreaktionen, sowie wahre Lichtausbeute bei den Natriumhalogenflammen.

	$c$	$k'_2$ <sup>1)</sup>	$k''_2$ <sup>1)</sup>	$k^*_2$	$k^{**}_2$
Natrium + Chlor	0.7-1	$3 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
" + Brom	0.5-1	$3 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$
" + Jod	0.3-0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Als  $k^*_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die sich für die Stossausbeute 1 bei „normalem“ gastheoretischem Querschnitt ergeben würden;  $k^{**}_2$  bedeuten die Konstanten der Wandreaktionen, die man unter der Annahme errechnet, dass jeder Stoss des Halogenatoms gegen die Wand zur Reaktion führt.

Man bemerkt, dass die Konstanten der  $Na + Br_2$ -Reaktion sehr nahe zu den Werten der  $Na + Cl_2$ -Reaktion und in grösserem Abstande von den Konstanten der  $Na + J_2$ -Reaktion stehen. Dieses Verhalten äussert sich schon in dem Verlauf der Lichtausbeutekurven in Fig. 1, und mag damit zusammenhängen, dass auch die Bildungswärme von  $NaBr$  aus den Atomen viel näher zu jener von  $NaCl$  liegt, als zu jener von  $NaJ$ .

### Die $Na + HgBr_2$ -Flamme.

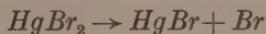
Wir gehen nun über zur  $Na + HgBr_2$ -Flamme, die im Gegensatz zur  $Na + Br_2$ -Flamme die Merkmale einer Reaktion vom Typus II aufweist und sich demnach ähnlich verhält, wie die in einer früheren Arbeit untersuchte  $Na + HgCl_2$ -Flamme. Der grundsätzliche Unterschied von Typus II gegenüber Typus I beruht darauf, dass hier die Primärreaktion nicht freie Atome, sondern solche freie Radikale bildet, die eine sekundäre Gasreaktion mit dem atomaren Anteil des Natriumdampfes eingehen. Der Mechanismus ist demnach — am Beispiel der  $Na + HgBr_2$ -Reaktion dargestellt — wie folgt:

- I.  $Na + HgBr_2 = NaBr + HgBr$  Primärreaktion,
- II.  $Na + HgBr = NaBr + Hg$  Sekundärreaktion.

<sup>1)</sup> Die  $k'_1$  und  $k''_2$  sind mit der oberen Grenze von  $c$  berechnet.

Die Summe der Wärmetönungen von I und II beträgt (wenn man die Bildungswärme von gasförmigem  $HgBr_2$  aus gasförmigen  $Hg$  und  $Br_2$  zu 40 kcal ansetzt) 86 kcal. Es kann also nur die eine der beiden Reaktionen die zur Lichtanregung nötigen 48·5 kcal liefern.

Aus der von TERENIN entdeckten Fluorescenz der Quecksilberhalogenide erhält man für die Spaltungswärme



den Wert  $55 \pm 5$  kcal<sup>1)</sup>. Unter Zugrundelegung des mittleren Wertes von 55 kcal erhält man als Wärmetönungen

$$\begin{array}{ll} \text{für I. } & 31 \text{ kcal,} \\ \text{,, II. } & 55 \text{ , .} \end{array}$$

Die Anregung des Lichts muss demnach so erfolgen, dass von den in der Sekundärreaktion



freiwerdenden 55 kcal mindestens 48·5 kcal in das naszente  $NaBr'$  übergehen, welches durch Zusammenstoss ein  $Na$ -Atom anregt:



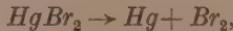
Wir untersuchen nun nacheinander die Merkmale, in denen sich die Flammen vom Typus II von den dem anderen Typus angehörigen unterscheiden, und zwar:

1. Das Verhalten des Lichts bei Überhitzung der Flamme.
2. Die Lichtausbeute in Abhängigkeit vom Natriumdampfdruck.
3. Die Verteilung von Licht und Niederschlag längs des Rohres.

1. Da im Reaktionsmechanismus des Typus II die Natriummoleküle keine Rolle spielen, würde es zu erwarten sein, dass die Überhitzung hier ohne jede Wirkung auf die Lichtemission bleibt. Unsere Messungen (die sich auch hier wiederum auf Düsenflammen beziehen) führten zu einem etwas abweichenden Resultat, indem das Licht zwar wenig, aber doch deutlich mit der Temperatur abnahm. Die Abnahme betrug bei einer Überhitzung von 115° etwa 15%, der Temperaturkoeffizient war also etwa 10mal kleiner als bei der  $Na + Br_2$ -Flamme. Die Erscheinung liegt also in einer anderen Grössenordnung, als der Überhitzungseffekt der Flammen vom Typus I und weist darauf hin, dass wir es hier mit einem Nebeneffekt zu tun haben, der

<sup>1)</sup> A. TERENIN, Verh. opt. Inst. Leningrad 4, 40. 1928.

sich dem normalen Bild überlagert. Seine Ursache erblicken wir in der Dissoziation:



der in dem fraglichen Druck- und Temperaturgebiet schon merklich ins Gewicht fallen kann. Der Dissoziationsvorgang würde zu einer Abschwächung des Lichts führen, da das abgespaltene  $Br_2$  in der überhitzten Flamme nur wenig zur Lichtemission beitragen könnte. Bei der  $Na + HgCl_2$ -Flamme fehlt diese Wirkung der Überhitzung, weil  $HgCl_2$  zufolge seiner grösseren Bildungswärme bei der Überhitzung nicht dissoziiert.

2. Die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck, die an einer Reihe von Düsenflammen untersucht wurde, findet sich in Fig. 4 eingetragen. Die Form dieser Abhängigkeit ist dieselbe, die für

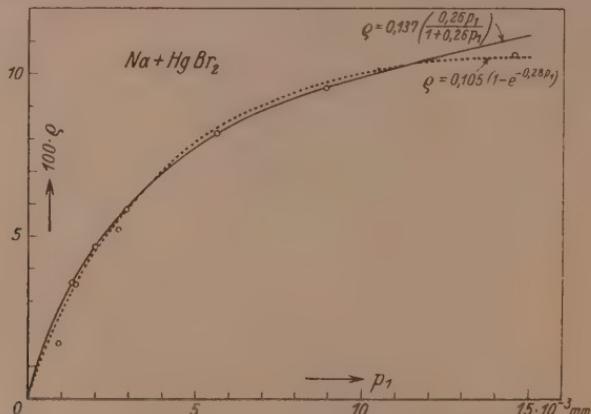


Fig. 4. Lichtausbeute ( $q$ ) in Abhängigkeit vom Partialdruck ( $p_1$ ) des Natrium-dampfes. Die beiden Kurven sind mit den beiden verschiedenen theoretischen Näherungsformeln (5) und (7) bestimmt.

$Na + HgCl_2$  in der früheren gemeinsam mit G. SCHAY ausgeführten Arbeit gefunden wurde. Als Erklärung für diese Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck wurde dort angenommen, dass bei niedrigen Natriumdrucken die aus der Sekundärreaktion herührenden energiereichen  $NaCl'$ -Moleküle, die das Licht anzuregen vermögen, vielfach an die Wand gelangen, ohne mit  $Na$ -Atomen zusammenzustossen, was bei wachsendem  $Na$ -Druck immer seltener der Fall ist.

Es ist leicht, diese Vorstellung mit brauchbarer Annäherung auch quantitativ zu verifizieren. Man wird vom Nullpunkt an einen linearen Anstieg der Lichtausbeute mit dem  $Na$ -Druck erwarten und im

weiteren Verlauf ein Umbiegen der Kurve und asymptotische Annäherung derselben an den Grenzwert der Lichtausbeute, der erreicht wird, wenn kein  $NaCl'$ -Molekül mehr die Wand erreicht, ohne vorher ein  $Na$ -Atom zu treffen. Diesen Grenzwert nennen wir (wie früher) auch hier die „wahre Lichtausbeute“  $c$ . Eine zweite charakteristische Grösse der Kurve ist die Neigung der Initialtangente, die die (mittlere), auf die Druckeinheit des  $Na$ -Dampfes bezogene Wahrrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein  $NaCl'$ -Molekül auf ein  $Na$ -Atom stösst und dieses anregt. Sie ist also ein Produkt aus einer Zusammenstosswahrscheinlichkeit, die wir mit  $K^*$  bezeichnen wollen und der wahren Lichtausbeute  $c$ .

Die Schwierigkeit liegt in der Berechnung der Grösse  $K^*$ , welche aus dem Stossquerschnitt zu ermitteln wäre unter Berücksichtigung des Umstands, dass die  $NaCl'$ -Moleküle gleichmässig im ganzen Gasraum ihren Ursprung haben und von ihrer Ursprungsstelle nach allen möglichen Richtungen abfliegen, also sehr verschiedene Strecken bis zur Erreichung der Wand zurückzulegen haben.

Um diesen rechnerisch schwierigen Weg zu umgehen, ist in der früheren Arbeit die vereinfachende Annahme gemacht worden, dass die  $NaCl'$ -Moleküle den Gasraum gleichmässig erfüllen. Man kann dann die Wahrrscheinlichkeit  $\gamma$  dafür, dass ein  $NaCl'$  beim nächsten Stoss auf die Wand trifft, im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit  $1 - \gamma$ , dass es beim nächsten Stoss gegen ein  $Na$ -Atom trifft, als Funktion des Natriumdruckes angeben. Man erhält (indem man an Stelle von  $K^*$  die analoge Konstante  $K$  einführt):

$$\frac{1 - \gamma}{\gamma} = K p_1. \quad (4)$$

Die Lichtausbeute ist dann:

$$\varrho = c \frac{K p_1}{1 + K p_1}. \quad (5)$$

Die Darstellung unserer Versuche auf Grund dieser Gleichung (ausgezogene Kurve in Fig. 4) ergibt nahezu dieselben Konstanten, die sich aus der in ihrem Verlauf kaum verschiedenen Kurve der  $Na + HgCl_2$ -Flamme<sup>1)</sup> ergeben haben. Es wird  $c = 0.14$ ,  $K = 0.26$ , während bei der  $Na + HgCl_2$ -Reaktion  $c = 0.11$  und  $K = 0.36$  gefunden wurde. Der Stossquerschnitt, der in  $K$  enthalten ist, beträgt demnach

<sup>1)</sup> H. OOTUKA und G. SCHAY, loc. cit.

auch hier etwa das Doppelte des gastheoretischen Wertes. Bemerkt sei noch, dass die neue, auf  $HgBr_2$  bezügliche Kurve experimentell besser belegt erscheint, als die in der früheren Arbeit enthaltene  $HgCl_2$ -Kurve. Deswegen kommt auch den neuen Konstanten  $c = 0.14$ ,  $K = 0.26$ , ein erhöhtes Gewicht zu und es erscheint wahrscheinlich, dass die bei der analogen Reaktion  $HgCl_2 + Na$  gewonnenen Konstanten in dem Sinne einer Annäherung an diese Werte zu berichten sind.

Die etwas rohe Betrachtungsweise, die dieser Rechnung zugrunde liegt, hat uns veranlasst, auch noch eine andere Form der Annäherung zu versuchen: Wir denken uns dabei alle  $NaCl'$ -Moleküle in der Rohrmitte entstehend und in ihrem Flug senkrecht auf die Wand gerichtet. Dann ist die Wahrscheinlichkeit  $\gamma'$  dafür, dass die Wand von einem  $NaCl'$ -Molekül ohne auf ein  $Na$ -Atom zu treffen, erreicht wird, gleich

$$\gamma' = e^{-K' p_1}, \quad (6)$$

worin die Konstante  $K'$  den Stossquerschnitt und den Rohrradius enthält. Die Lichtausbeute in Abhängigkeit von  $p_1$  wird dann

$$\varrho = c(1 - e^{-K' p_1}). \quad (7)$$

Natürlich ist diese Annäherung nicht weniger roh, als die in den Gleichungen (2) und (3) versuchte, aber sie geht von einer extrem verschiedenen Vernachlässigung aus und es ist daher interessant, dass sie kein wesentlich anderes Resultat liefert als jene. Zunächst ist natürlich auch hier wiederum der Grenzwert von  $\varrho$  für  $p_1 = \infty$  gleich  $c$ . Ferner ist, wie man sich durch Reihenentwicklung überzeugt, auch hier der Grenzwert von  $\frac{d\varrho}{dp_1}$  für  $p_1 = 0$  gleich der zweiten Konstante, die hier mit  $K'$  bezeichnet wurde.

Die numerischen Werte der Konstanten  $c$  und  $K'$  ergaben sich aus der in Fig. 4 gezeigten graphischen Darstellung (punktierter Kurve) zu  $c = 0.11$  und  $K' = 0.28$ . Also praktisch dieselben Zahlen, die mit der Gleichung (3) gewonnen wurden.

Wir wollen noch die physikalische Bedeutung der Konstanten  $K$  und  $K'$  auf Grund der Voraussetzungen ihrer Definitionsgleichungen erörtern. Für die Bedeutung von  $K$  ist in der früheren Arbeit<sup>1)</sup> angegeben worden:

$$K = \frac{qZ}{o\bar{c}},$$

$\frac{4}{4}$

<sup>1)</sup> H. OOTUKA und G. SCHAY, loc. cit., Gleichung (2); dort mit  $k$  bezeichnet.

worin die Buchstaben folgendes bezeichnen:  $q$  = Querschnitt des Rohres;  $Z$  = Anzahl der Stöße (pro Sekunde) von  $NaBr'$  mit  $Na$  (reziproke Stoßwahrscheinlichkeit);  $o$  = Oberfläche des Rohres pro Längeneinheit;  $\bar{c}$  = Mittelwert der Geschwindigkeit der  $NaBr'$ -Moleküle. Diese Gleichung kann leicht auf folgende viel einfachere Form gebracht werden:

$$K = \frac{2r}{\lambda},$$

wo  $r$  der Rohrradius und  $\lambda$  die mittlere Weglänge bedeutet.

Demgegenüber erhält man, indem man die Bedeutung von  $K'$  in der Gleichung (4) erwägt, den Ausdruck:

$$K' = \frac{r}{\lambda}.$$

In der ersten Näherung ergibt sich also aus  $K'$  ein halb so grosser Wert für  $\lambda$  wie aus  $K$ . Diese Diskrepanz ist zum Teil wohl durch die Roheit der Näherungen begründet, die wir in unsere physikalischen Annahmen hineingelegt haben, zum Teil aber ist sie nur durch die Ungenauigkeit der mathematischen Näherung bedingt, mit der wir  $K = K'$  gesetzt haben.

Aus den graphisch gewonnenen Werten  $K = 0.26$  und  $K' = 0.28$  ergeben sich für die Weglängen (bei Einsetzung von  $r = 1.45$  cm) die beiden Werte  $\lambda \approx 11$  cm und  $\lambda \approx 5$  cm.

Als normale gastheoretische Weglänge (beim Druck von 1 Bar) würde man etwa 10 cm erwarten (für Stickstoff bei  $0^\circ$  beträgt sie 9.5 cm, für Wasserstoff 18 cm). Als Ergebnis stellt sich also heraus, dass der Querschnitt für die Energieübertragung von den energiereichen  $NaBr'$ -Molekülen auf die  $Na$ -Atome entweder den normalen oder etwa den doppelten gastheoretischen Wert beträgt. In den früheren Arbeiten ist für die Übertragung der Energie der  $NaCl'$ -Moleküle, die aus der Reaktion  $HgCl_2 + Na$  stammen, auf einen doppelt normalen Wirkungsquerschnitt geschlossen worden.

Das dritte und letzte Merkmal unserer Flamme, das wir zu betrachten haben, ist die Verteilung des Lichts und des Niederschlags der Düsenflamme. Das in Fig. 5 gezeigte Ergebnis schliesst sich typischerweise dem Verhalten der  $Na + HgCl_2$ -Flamme an. Die Lichtzone erscheint schmäler als die Niederschlagszone. Wesentlich an diesem Ergebnis ist, dass die Verbreiterung des Lichts im Verhältnis zum Niederschlag, die der  $Na + Br_2$ -Flamme und den anderen

Flammen vom Typus I eigen ist, hier fehlt. Dass die Lichtkurve sogar schmäler ausfällt, führen wir, in Übereinstimmung mit früheren Erörterungen dieses Gegenstands, auf einen nebensorächlichen Umstand zurück, nämlich darauf, dass die  $NaBr$ -Moleküle sich, bevor sie an die Wand gelangen, nach allen Richtungen zerstreuen, und sich daher

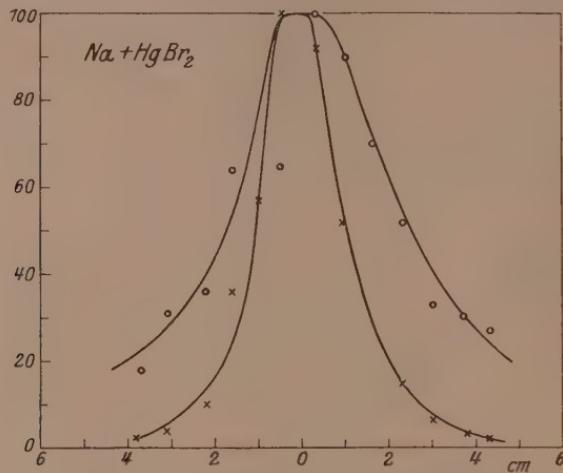


Fig. 5. Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme.  
× Lichtstärken  
○ Niederschlagsmengen } in willkürlichen Einheiten.

längs einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstanden sind. Die DichteVerteilung der Ursprungsorte des Reaktionsprodukts dürfte mit der Verteilungskurve des Lichts etwa übereinstimmen.

#### Zusammenfassung.

- Die  $Na + Br_2$ -Flamme zeigt die Merkmale des Typus I, nämlich:
  - Abschwächung der Flamme bei Überhitzung.
  - Lichtausbeute steigt bei wachsendem  $Na$ -Druck schneller als proportional.
  - Lichtkurve (der Düsenflamme) breiter als Niederschlagskurve.
- Aus der Überhitzung ergibt sich als Mittelwert die Dissoziationswärme der  $Na_2$ -Moleküle zu 19 kcal. Unter Mitberücksichtigung der früheren Versuche erscheint als wahrscheinlichster Wert 18.5 kcal.
- Aus der Lichtausbeutekurve bestimmt sich die Anzahl emittierter Lichtquanten pro Umsetzung  $Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$  („wahre Lichtausbeute“) zu 0.5 bis 1.

3. Die Lichtverteilungskurve ergibt, dass jeder Zusammenstoss  $Na_2 + Br$  zur Umsetzung führt.

B. Die  $Na + HgBr_2$ -Flamme zeigt die Merkmale des Typus II, nämlich:

a) Keine (oder doch nur sehr geringfügige) Abschwächung der Flamme bei Überhitzung.

b) Lichtausbeute steigt bei wachsendem Druck langsamer als proportional zu dieser an.

c) Lichtkurve (der Düsenflamme) schmäler als Niederschlagskurve. Auf Grund der Lichtausbeutekurve wird berechnet, dass auf einen Elementarprozess  $HgBr_2 + Na \rightarrow Hg + NaBr$  etwa 0·12 Lichtquanten emittiert werden. Der Stossquerschnitt bei der Anregung der  $Na$ -Atome durch naszente  $NaBr$ -Moleküle gleicht etwa dem gastheoretischen Querschnitt.

---

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. POLANYI auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

---

# Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen.

Von

Haruo Ootuka.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

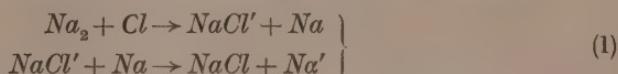
(Eingegangen am 15. 1. 30.)

In einer Kaliumflamme, der etwas Natrium zugemischt wird, überwiegt für das Auge das Licht der *D*-Linie. Messungen dieses Lichts liessen auf den Mechanismus der  $K + Cl_2$ - und  $K + Br_2$ -Flammen schliessen. Diese gehören (wie theoretisch zu erwarten war) dem Typus I an. Die Dissoziationswärme des wirksamen Alkaldampfmoleküls (wahrscheinlich  $K_2$ , möglicherweise  $KNa$ ) wird aus Überhitzungsversuchen zu 12.5 kcal bestimmt.

Während die vorangehende Mitteilung die früheren Untersuchungen über die hochverdünnten Natriumflammen abrundet, soll hier ein neues Gebiet angeschnitten werden, das in den älteren Arbeiten nur flüchtig berührt worden ist und jetzt durch Ausbau seiner Grundlagen der systematischen Bearbeitung zugänglich gemacht werden soll. Die Abwandlung, die wir vornehmen, erscheint auf den ersten Blick geringfügig; wir ersetzen das Natrium durch das chemisch nahe verwandte Kalium. Wenn die Verfolgung der Arbeitsrichtung dennoch Schwierigkeiten bereitet, so liegt das daran, dass das Kaliumlicht wegen seiner Farbe nur schwach sichtbar ist. Man musste sich dadurch helfen, dass man der Kaliumflamme etwas Natriumdampf beimischt. Das emittierte Licht nimmt schon durch geringfügige Beimischung von Natriumdampf die Farbe des reinen Natriumlichts an; das Kaliumlicht ist neben diesem für das Auge kaum wahrnehmbar.

In der Folge haben wir stets mit solchen Kaliumflammen gearbeitet, denen ein geringer Anteil (etwa 7 %) Natriumdampf beigemischt war. Wenn wir also vom Licht dieser Flammen sprechen, so ist damit stets die *D*-Linien-Luminescenz gemeint, die von der Anregung des Natriumdampfanteils herröhrt. Die erste Frage muss also sein, auf welche Weise die Anregung dieser Luminescenz zu denken ist.

Sicher ist zunächst, dass sie in der Hauptsache nicht von der Reaktion des Natriumdampfes mit dem Halogen herühren kann, also nicht wie bei den Natriumhalogenflammen nach dem Schema:



entstehen kann. Das ergibt sich aus der Betrachtung der Lichtausbeute. Wenn der Prozess der Lichtanregung sich gemäss dem Schema (1) abspielen würde, also der Kaliumdampf an dieser keinen Anteil hätte, so wäre die auf die umgesetzte Natriummenge bezogene Lichtausbeute ursprünglich eine Funktion des Natriumdruckes, und sie dürfte höchstens etwa derjenigen Lichtausbeute gleichkommen, die man an einer Natriumflamme beobachtet, deren Druck dem Partialdruck des Natriumdampfes in der Kaliumflamme gleicht. Wie man aus den nachfolgend mitgeteilten Ergebnissen entnehmen wird, erreicht aber z. B. die (auf die umgesetzte Natriummenge bezogene) Lichtausbeute bei Kaliumflammen mit etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Gesamtdruck (und dem entsprechend  $3.5 \cdot 10^{-4}$  mm Natriumdruck) Werte von etwa 13 %, während die Lichtausbeute einer Natriumflamme von  $5 \cdot 10^{-4}$  mm Druck so gering ist, dass sie direkt nicht gemessen werden konnte, und, nach der Lichtausbeutekurve<sup>1)</sup> zu urteilen, in der Nähe von 0.2 % gelegen sein mag.

Die Anregung des *Na*-Lichts in der Kaliumflamme kann also zu ihrem grössten Teil nicht durch die Umsetzung des Natrium-dampfes erfolgen, sondern nur durch die Reaktion zwischen Kalium-dampf und Halogen verursacht sein. Wir werden diese Folgerung in eindringlicher Weise bestätigt finden durch das Ergebnis der Über-hitzungsversuche, die wir an der Kaliumflamme ausgeführt haben. Diese zeigen, dass zwar auch die Kaliumflamme eine erhebliche Ab-schwächung ihrer Lichtstärke durch Überhitzung der Reaktionszone erleidet, dass aber das Ausmass der Abschwächung deutlich kleiner ist als bei der Natriumflamme. Das beweist, dass das Licht nicht merklich von einer Umsetzung von Natriummolekülen herröhrt.

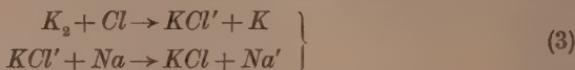
Bezüglich des wahren Anregungsmechanismus ist von vornherein eines sicher: nämlich, dass er gemäss einer Reaktion vom „Typus I“<sup>2)</sup> verläuft. Theoretisch ist dies notwendig, weil die in den Primärreaktionen

<sup>1)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 46. 1928. <sup>2)</sup> Siehe vorangehende Mitteilung.

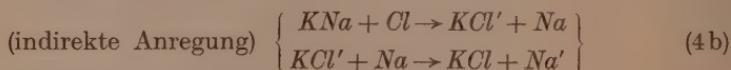
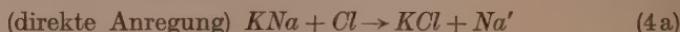


frei werdenden Energien die zur Anregung der *D*-Linie notwendigen 48.5 kcal nicht erreichen, und weil in den Sekundärreaktionen (die hiermit für die Lichtanregung verantwortlich sind) sich freie Halogenatome mit dem Alkalidampf umsetzen müssen, diese aber im Gasraum nur mit dem molekularen Anteil des Alkalidampfes reagieren können.

Von den Alkalidampfmolekülen haben wir durch die vorangegehende Erörterung die  $Na_2$ -Moleküle als belanglos ausgeschieden. Als möglicherweise wirksame Bestandteile bleiben dann noch übrig die  $K_2$ -Moleküle und die  $KNa$ -Moleküle. Im ersten Falle müsste die Anregung des Lichts auf indirektem Wege erfolgen nach dem Schema:



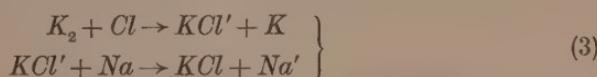
Im zweiten Falle wären noch die beiden Alternativen: direkte und indirekte Anregung möglich, also:



Zu diesen Anregungsmechanismen ist zu sagen, dass (4b) von vornherein nicht als die ausschlaggebende Reaktion in Betracht kommen kann, weil die quantitative Diskussion zu abnorm hohen [und bei Energieübertragungen der vorliegenden Art weder beobachteten, noch auch theoretisch<sup>1)</sup> zulässigen] Wirkungsquerschnitten führen würde. Auch den Anregungsmechanismus (4a) halten wir für unwahrscheinlich. Es fällt gegen diesen im wesentlichen der gleiche Umstand ins Gewicht, der auch bei den Natriumflammen gegen die direkte Lichtanregung ( $Na_2 + Cl \rightarrow NaCl + Na'$ ) angeführt worden ist. Es muss nämlich die indirekte Anregung in jedem Falle zur Erklärung bestimmter höherer Linien im Luminesenzspektrum herangezogen werden, welche auf direktem Wege keinesfalls erregt werden können<sup>2)</sup>. Es widerstrebt uns aber, ohne Not zwei verschiedene, parallel laufende Anregungsmechanismen in der Luminescenz anzunehmen.

<sup>1)</sup> KALLMANN und LONDON, Z. physikal. Ch. (B) 2, 232. 1929. <sup>2)</sup> H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. Physik 47, 379. 1927. Das Spektrum der Kaliumhalogenflamme wurde mitgeteilt von H. BEUTLER und M. POLANYI in: Naturw. 14, 164. 1926.

Andere Gründe, die gegen die Annahme des Reaktionsmechanismus  $KNa + Cl \rightarrow KCl' + Na'$  sprechen, wollen wir hier unerörtert lassen, weil wir hoffen, die Diskussion durch Anführung weiteren experimentellen Materials bei späterer Gelegenheit kürzer und bündiger gestalten zu können. Bis dahin wollen wir, um die Begriffe auf den wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus zu fixieren, annehmen, dass die Lichtanregung im Sinne des Schemas:



verläuft (also ganz analog zum Vorgang der Lichtanregung in der Natriumflamme).

Wir haben im vorhergehenden gelegentlich von der auf die umgesetzte Natriummenge bezogenen Lichtausbeute gesprochen. Im Sinne des nunmehr angenommenen Mechanismus der Lichtanregung kommt der so definierten Lichtausbeute keine Bedeutung zu. Vielmehr muss man, um die Lichtausbeute sinngemäß so wie bei der Natriumflamme zu definieren, dem Umstand Rechnung tragen, dass jener Grenzwert, dem die Lichtausbeute bei wachsendem Druck zustrebt, durch die Anwesenheit eines Überschusses an *K*-Dampf wesentlich beeinträchtigt werden muss. Die Erscheinung lässt sich wie folgt beschreiben: Das Verhältnis der Stossquerschnitte der naszenten  $KCl'$ -Moleküle gegenüber  $Na$ -Atomen bzw.  $K$ -Atomen sei  $f$ . Das Verhältnis der Partialdrücke von  $Na$ - und  $K$ -Dampf sei  $\varphi$ . Als „wahre Lichtausbeute“  $c$  sei hier sinngemäß eingeführt die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $KCl'$ -Molekül beim Zusammenstoss mit einem  $Na$ -Atom dieses anregt. Dann hat der obere Grenzwert  $\varrho_\infty$  der Lichtausbeute (statt wie bei reinen Natriumflammen den Wert  $c$ ) den Wert

$$\varrho_\infty = c \cdot \frac{f \cdot \varphi}{1 + f \cdot \varphi}. \quad (4)$$

Sinngemäß ist dann als Lichtausbeute  $\varrho$  zu verstehen die Gesamtzahl der sichtbaren (also in der Farbe der *D*-Linie emittierten) Lichtquanten, dividiert durch die Gesamtzahl der Elementarprozesse, die zur Lichtanregung führen können, also durch die halbierte Anzahl umgesetzter Alkaliatome.

Diese Lichtausbeute ist verhältnismäßig klein, da nur ein geringer Anteil an Natriumdampf vorhanden ist und die  $KCl'$ -Moleküle dementsprechend wenig Gelegenheit haben, auf  $Na$ -Atome zu stossen. Um einen Wert der Lichtausbeute zu erhalten, der mit den entspre-

chenden, an Natriumflammen gemessenen Größen vergleichbar ist empfiehlt es sich, eine „reduzierte Lichtausbeute“ einzuführen, bei der an Stelle der die *D*-Linie anregenden Stöße der *KCl*<sub>2</sub>-Moleküle alle solchen Stöße dieser Moleküle gezählt werden, bei denen entweder die *D*-Linie angeregt wird, oder die Energie an ein *K*-Atom abgegeben wird<sup>1)</sup>. Diese reduzierte Lichtausbeute  $\varrho'$  würde dann die Gesamtzahl solcher Stöße in Beziehung setzen zur halbierten Zahl der umgesetzten Alkaliatome; es wäre demnach:

$$\varrho' = \varrho \cdot \frac{1+f \cdot \varphi}{f \cdot \varphi}. \quad (5)$$

Es ist leicht einzusehen, dass wir die gesamten rechnerischen Überlegungen, die in vorangehenden Arbeiten über die Natriumflamme bezüglich der Lichtausbeute entwickelt worden sind, hier auf die reduzierte Lichtausbeute  $\varrho'$  zu beziehen haben werden.

Da der Natriumanteil im Alkalimetalldampf stets niedrig gehalten wurde, werden wir bei der Rechnung den Umfang der Umsetzungen des Natriumdampfes neben dem Umfang der entsprechenden Umsetzungen des Kaliumdampfes stets vernachlässigen. Wir rechnen also so, als ob im Alkalimetalldampf lediglich *K*-Atome und *K*<sub>2</sub>-Moleküle vorhanden wären und nur ein Anteil  $\frac{f \cdot \varphi}{1+f \cdot \varphi}$  der Atome hin-

sichtlich der Lichtemission die Eigenschaften von Natriumatomen hätte. Auf dieser Grundlage werden wir die im folgenden mitgeteilten Messungsreihen, zu deren Darstellung wir nunmehr übergehen, rechnerisch behandeln. Sämtliche Versuche wurden mit der sogenannten Düsenanordnung<sup>2)</sup> der hochverdünnten Flammen ausgeführt; somit beziehen sich alle im folgenden wiedergegebenen Resultate auf Düsenflammen.

### Versuche über die Lichtausbeute.

Die Lichtausbeute  $\varrho$  der *K + Cl*<sub>2</sub>- und *K + Br*<sub>2</sub>-Flammen in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck  $p$  findet man in Fig. 1 eingetragen. Die Ergebnisse unterscheiden sich (in dieser Darstellung) für die beiden Arten von Flammen so wenig, dass sie eine gemeinsame Kurve ergeben. Alle Messungen beziehen sich auf ein und dieselbe Zusammensetzung des flüssigen Alkalimetallgemisches, das stets nach Möglichkeit

1) Zumindest so weit, dass das Molekül zur Anregung von Licht unfähig wird.

2) BOGDANDY und POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 1, 27. 1928.

genau auf das Verhältnis  $K:Na = 48:52$  eingestellt wurde. Die Abweichungen von dieser Verhältniszahl betragen etwa 2%. Die Methode, nach der die Verhältniszahl kontrolliert wurde, findet sich im experimentellen Teil beschrieben. Desgleichen sind dort die Messungen wiedergegeben, die zur Feststellung des Partialdruckverhältnisses  $p_{Na}:p_k = \varphi$  gedient haben. Hier sei nur angeführt, dass bei der angegebenen Zusammensetzung der Schmelze  $\varphi$  zu 0.075 (entspr. 7 Molproz. Natrium in Alkalimetalldampf) bestimmt wurde, und dass diese Zahl bei Variierung der Temperatur der Schmelze innerhalb des Versuchsbereichs ( $220^\circ$  bis  $245^\circ\text{C}$ ) keine sicher feststellbare Änderung erfuhr. Die Feststellung von  $\varphi$  ist erheblich weniger genau als die Einstellung der Zusammensetzung der Alkalischmelze; ihre

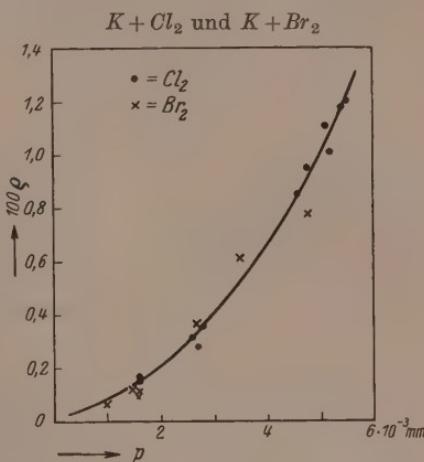


Fig. 1. Lichtausbeute  $q$  in Abhängigkeit vom Alkalimetalldampfdruck  $p$ .

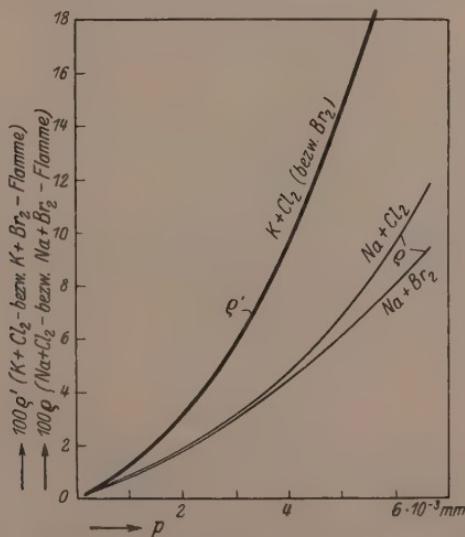


Fig. 2. „Reduzierte Lichtausbeute“  $q'$  in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck  $p$ . (Zum Vergleich sind die Kurven der Lichtausbeute  $q$  für die entsprechenden  $Na$ -Flammen eingezeichnet.)

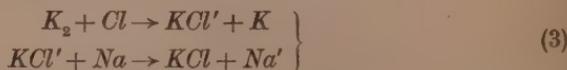
Unsicherheit ist auf  $\pm 10\%$  des angegebenen Wertes zu schätzen. Da jedoch die Versuchsbedingungen durch die Zusammensetzung der Schmelze und deren Temperatur genau vorgeschrieben sind, so wird die durch Einführung eines etwas unsicheren  $\varphi$ -Wertes verursachte Störung durch die von uns in Aussicht genommene spätere Neubestimmung der Zusammensetzung des Dampfes noch behoben werden können.

Einstweilen wird also angenommen, dass  $\varphi$  im Versuchsbereich unabhängig von der Temperatur den Wert 0.075 hatte. Indem wir noch probeweise  $f = 1$  setzen [wobei wir uns darauf stützen, dass die Wirkungsquerschnitte von Kalium und Natrium für  $KCl'$  nicht sehr verschieden sein dürften<sup>1)</sup>], stellen wir auf dieser Grundlage in Fig. 2 die reduzierte Lichtausbeute  $\varrho'$  der  $K + Cl_2$ - und  $K + Br_2$ -Flammen in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck dar. In der gleichen Figur sind auch die Lichtausbeutekurven der (reinen)  $Na + Cl_2$ - und  $Na + Br_2$ -Flammen zum Vergleich eingetragen.

Die augenfällige Verwandtschaft der  $\varrho'$ -Kurve mit den Lichtausbeutekurven der reinen Natriumflammen unterstützt unsere Annahme, dass die Lichtenregung bei den Kaliumflammen in der gleichen Weise erfolgt wie bei den Natriumflammen.

### Überhitzung der Reaktionszone.

Die Zugehörigkeit der  $K + Cl_2$ - und der  $K + Br_2$ -Flammen zum Typus I der hochverdünnten Flammen erweist sich (wie bereits erwähnt) in deutlicher Weise durch die Abschwächung der Luminescenz, die bei Erhitzung der Flammenzone eintritt. Die Abschwächung ist in früheren Arbeiten an einer Reihe verschiedener Natriumlumineszenzen vom Typus I photometrisch gemessen worden. Aus dem (stets in gleicher Höhe auftretenden) negativen Temperaturkoeffizienten des Lichts wurde dort die Dissoziationswärme der Natriummoleküle zu 18.5 kcal bestimmt. Bei der Kaliumflamme muss, wenn der angenommene Leuchtmechanismus



zutrifft, der Überhitzungseffekt auf dem thermischen Zerfall der Natriummoleküle beruhen. Aus dem Ausmass des Intensitätsabfalls muss sich daher die Dissoziationswärme dieser Moleküle ergeben. Der

1) Vgl. KALLMANN und LONDON, loc. cit.

Einfluss der Überhitzung wurde für die  $K + Br_2$ -Flamme in vier Versuchsreihen (Tabelle 1), für die  $K + Cl_2$ -Flamme in zwei Versuchsreihen (Tabelle 2) festgestellt. Dabei wurde bei jeder Versuchsreihe zunächst (zur Zeit  $t_1$  nach Versuchsbeginn) die Lichtstärke  $J_1$  bei einer Rohrtemperatur  $T_1$  gemessen; hierauf wurde das Rohr auf die höhere Temperatur  $T_2$  gebracht und dabei (zur Zeit  $t_2$ ) die Lichtstärke  $J_2$  gemessen<sup>1)</sup>; schliesslich wurde das Rohr wieder auf die (möglichst dicht bei  $T_1$  liegende) Temperatur  $T_3$  gebracht und zur Zeit  $t_3$  die Lichtstärke  $J_3$  abgelesen.

Bei der Auswertung der Messergebnisse musste die Schwächung des Lichts durch die Absorption des Niederschlags berücksichtigt werden. Diesem Umstände kommt hier wegen des viel stärkeren Absorptionsvermögens der Kalisalzniederschläge weit grössere Bedeutung zu als bei den reinen Natriumflammen.

Die Berechnung wird in folgender Art durchgeführt: Wenn bezeichnen

$Q$  = die Dissoziationswärme des  $K_2$ ,

$R$  = die Gaskonstante,

$C_1, C_2, C_3$  = die Konzentration der  $K_2$ -Moleküle zur Zeit  $t_1, t_2, t_3$ ,

$J_{0_1}, J_{0_2}, J_{0_3}$  = die „wahre“ (= emittierte) Lichtstärke zur Zeit  $t_1, t_2, t_3$ ,

$J_1, J_2, J_3$  = die „messbare“ Lichtstärke zur Zeit  $t_1, t_2, t_3$ ,

so folgt aus der Reaktionsisochore angenähert

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (6)$$

und natürlich analog

$$\ln \frac{C_3}{C_2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_3}{T_2 \cdot T_3}. \quad (6a)$$

Hieraus folgt wegen der linearen Abhängigkeit der „wahren“ Lichtstärke von der  $K_2$ -Konzentration

$$\ln \frac{J_{0_1}}{J_{0_2}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (7)$$

bzw.

$$\ln \frac{J_{0_3}}{J_{0_2}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_3}{T_2 \cdot T_3}. \quad (7a)$$

Unmittelbar gemessen werden jedoch nicht die „wahren“ Lichtstärken  $J_{0_1}, J_{0_2}, J_{0_3}$ , sondern die durch die Absorption des Niederschlags verringerten „messbaren“ Lichtstärken  $J_1, J_2, J_3$ . Der Zu-

<sup>1)</sup> Bei den in Tabelle 2 wiedergegebenen  $K + Cl_2$ -Versuchen wurden bei jeder Versuchsreihe mehrere Überhitzungswerte gemessen, die durch Strichelung ( $J'_1$ ,  $J''_2$  usw.) unterschieden sind.

sammenhang zwischen den beiden Arten von Werten lässt sich durch eine einfache Gleichung darstellen, wenn man annimmt, dass die Niederschlagsdicke proportional der Zeit wächst; in diesem Falle gelten

$$J_1 = J_{01} \cdot e^{-\beta \cdot t_1} \quad (8)$$

und entsprechende Formeln für  $J_2$  und  $J_3$ . Hierin ist  $\beta$  dem Absorptionskoeffizienten des Salzes proportional. Dieses  $\beta$  kann empirisch leicht dadurch gefunden werden, dass zu zwei verschiedenen Zeiten  $t_1$  und  $t_3$  bei nahezu gleichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_3$  (und somit gleicher „wahrer“ Lichtstärke) die „messbaren“ Lichtstärken  $J_1$  und  $J_3$  festgestellt werden; es ist dann einfach

$$\beta = \frac{1}{t_3 - t_1} \cdot \ln \frac{J_1}{J_3}. \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) und (9) in die Gleichungen (7) und (7a) findet man für die Dissoziationswärme die beiden Ausdrücke

$$Q_I = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \left\{ \ln \frac{J_1}{J_2} - \beta(t_2 - t_1) \right\} \quad (10)$$

$$Q_{II} = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_3}{T_2 - T_3} \left\{ \ln \frac{J_3}{J_2} + \beta(t_3 - t_2) \right\}. \quad (10a)$$

Die aus diesen Formeln berechneten Werte  $Q_I$  und  $Q_{II}$  sind in die Tabellen 1 und 2 eingetragen.

Wie die Tabellen zeigen, ist der Überhitzungseffekt hier wesentlich geringer als bei den reinen Natriumflammen, was darin zum Ausdruck kommt, dass die aus den hier vorliegenden Messungen berechnete Dissoziationswärme ( $Q_I$ ,  $Q_{II}$ ) wesentlich geringer ist als die bei den *Na*-Flammen gefundene. Sie beträgt, wenn man die zweite Versuchsreihe in Tabelle 2 als Fehlmessung ausschliesst, im Mittel der übrigen 14 Versuchswerte

12.3 kcal.

Die Ursache für die erhebliche Abweichung des in der zweiten  $K + Cl_2$ -Versuchsreihe gefundenen Wertes (15.2 kcal) konnte vorläufig nicht aufgeklärt werden, da äussere Gründe zur Unterbrechung der Arbeit nötigten.

Unser Ergebnis von rund 12.5 kcal ist innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem von A. CARELLI und P. PRINGSHEIM<sup>1)</sup> gewonnenen Wert von 14 kcal, dessen Fehlergrenzen wir auf etwas über  $\pm 2$  kcal schätzen.

<sup>1)</sup> A. CARELLI und P. PRINGSHEIM, Z. Physik 44, 643. 1927.

Bestimmung der Dissoziationswärme des wirksamen Alkalimoleküls aus den Überhitzungsversuchen.

Tabelle 1.  $K + Br_2$ -Flamme.

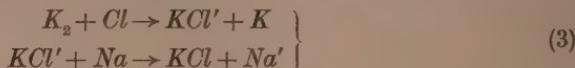
Nr.	Anfangswerte			Überhitzungswerte			Endwerte			$Q_1$ kcal	$Q_{II}$ kcal
	$t_1$ Min.	$T_1$ ° abs.	$J_1$	$t_2$ Min.	$T_2$ ° abs.	$J_2$	$t_3$ Min.	$T_3$ ° abs.	$J_3$		
1	1.0	528	1.82	5.0	591	0.51	12.5	533	1.15	11.3	12.5
2	2.5	533	1.80	6.4	593	0.45	10.2 <sub>5</sub>	535	1.17	12.8	12.8
3	3.0	533	1.00	5.0	611	0.20	13.2 <sub>5</sub>	534	0.61	12.3	12.7
4	1.75	513	0.74	10.9	568	0.15	18.0	508	0.34	13.1	12.7

Tabelle 2.  $K + Cl_2$ -Flamme.

Nr.	Anfangswerte			Überhitzungswerte			Endwerte					
	$t_1$ Min.	$T_1$ ° abs.	$J_1$	$t_2'$ Min.	$T_2'$ ° abs.	$J_2'$	$t_2''$ Min.	$T_2''$ ° abs.	$J_2''$	$t_3'''$ Min.	$T_3'''$ ° abs.	$J_3'''$
1	2.75	531	4.41	7.65	613	0.89	11.75	583	1.38	15.75	555	2.00
2	2.83	533	3.22	9.08	584	0.87 <sub>5</sub>	13.42	558	1.51	—	—	17.0

$J_1$ ,  $J_2$  und  $J_3$  (bzw.  $J'_1$ ,  $J'_2$ ,  $J'_3$ ) in willkürlichen, jedoch innerhalb einer jeden Versuchsreihe gleichbleibenden Einheiten.

Es sei jedoch hier in Erinnerung gebracht, dass es nicht zweifellos feststeht, ob wirklich die Lichtanregung in der Hauptsache auf dem Wege



und nicht auch merklich auf dem Wege



erfolgt. Lässt man die zweite Möglichkeit zu, so würde hieraus folgen, dass die oben berechneten Werte ( $Q_I, Q_{II}$ ) nicht die Dissoziationswärme der  $K_2$ -Moleküle darstellen, sondern entweder einen Mischungswert aus dieser und der Dissoziationswärme des  $KNa$  oder gar die letztere selbst darstellen.

Nun ergibt aber, wie RITSCHL und VILLARS<sup>1)</sup> gefunden haben, die Bandenanalyse für die Dissoziationswärme des  $KNa$ -Moleküls einen Betrag ( $14.3 \pm 1.2$  kcal), der innerhalb der Fehlergrenzen mit der aus unseren Überhitzungsversuchen ermittelten Dissoziationswärme übereinstimmt. Es folgt also, dass unsere Messergebnisse auch mit der Annahme des Reaktionsmechanismus (4b) verträglich wären.

#### Verteilung von Licht und Niederschlag.

Die Ergebnisse je eines Versuchs an der  $K + Cl_2$ - und an der  $K + Br_2$ -Flamme, die in den Fig. 3 und 4 wiedergegeben sind, zeigen deutlich die für eine Flamme vom Typus I kennzeichnende grössere Breite der Lichtstärkenkurve im Vergleich zur Niederschlagskurve.

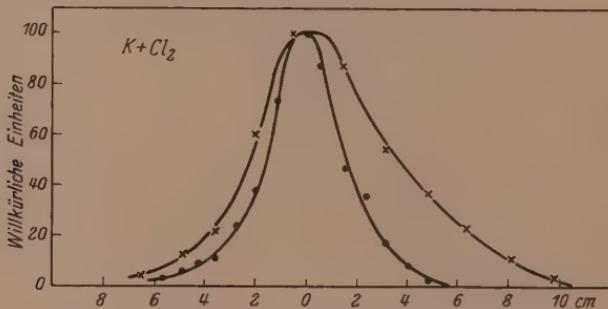


Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag.  
x relative Lichtstärken. • relative Niederschlagsmengen.

<sup>1)</sup> Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht; den hier mitgeteilten Wert für die Dissoziationswärme des  $KNa$  verdanken wir einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. RITSCHL.

Die quantitative Verwertung dieser Art Messungen, von denen eine grössere Reihe aufgenommen wurde, könnte auf dieselbe Weise erfolgen, wie dies in der Arbeit von M. POLANYI und G. SCHAY für die  $Na + Cl_2$ -Flamme geschehen ist. Allerdings hätte man hierzu in allen Gleichungen die Lichtausbeute  $\varrho$  durch die reduzierte Lichtausbeute  $\varrho'$  zu ersetzen, wodurch ein nicht eliminierbarer Faktor von recht erheblicher Unsicherheit, nämlich die Grösse  $f$ , in die Gleichungen

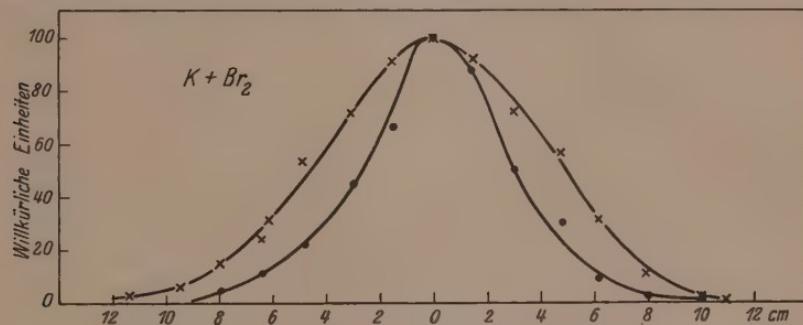


Fig. 4. Verteilung von Licht und Niederschlag.  
x relative Lichtstärken. • relative Niederschlagsmengen.

Eingang finden würde. Dieses Moment, zusammen mit der einstweilen noch recht grossen experimentellen Unsicherheit der Grösse  $\varphi$ , haben davon abgehalten, die Berechnungen hier auszuführen. Wir hoffen durch Weiterführung der Untersuchung eine Festigung der Grundlagen zu erreichen, die es uns ermöglichen wird, die rechnerische Erörterung der Kurven nachzuholen.

### Experimenteller Teil.

#### Apparatives.

Die bei der Kaliumflamme verwendete Technik war nicht viel anders als bei der Natriumflamme. Da sie mit der Zeit aber allmählich verbessert worden ist und die Versuche nunmehr genau reproduzierbar geworden sind, ist es vielleicht berechtigt, einiges darüber auszuführen.

Als Reaktionsrohr diente ein [in der gleichen Art wie bei den früheren Versuchen über Düsenflammen<sup>1)</sup> angeordnetes] Rohr aus Jenaer Glas von 80 cm Länge und 2.94 cm lichter Weite, das mit einer Heizwicklung versehen und dessen unterer, das Alkalimetall enthaltender Teil mittels eines besonderen Ofens beheizbar war. Der

<sup>1)</sup> Die Anordnung ist dargestellt in der in Anm. 2, S. 426 zitierten Arbeit von BOGDANDY und POLANYI, S. 27.

Dampfdruck fiel also über die Länge des Rohres hin von etwa 0·01 mm Hg (unmittelbar über der Schmelze) bis auf Null (im oberen gekühlten Teil) ab. Das Halogen, dessen Zustrom durch ein fettloses Ventil reguliert werden konnte, wurde durch eine Düse von etwa 5 mm lichter Weite in das Reaktionsrohr eingeführt, das auf einer konstanten Temperatur zwischen 240° und 250° C gehalten wurde. Die Schmelze wurde je nach dem gewünschten Druck auf verschiedene Temperaturen zwischen 220° und 245° C eingestellt. Erfahrungsgemäss erwies es sich als am zweckmässigsten, durch die Düse etwa ein Fünftel derjenigen Menge Halogen zuzuführen, die dem das Rohr durchströmenden Alkalimetalldampf äquivalent wäre.

Eine Besonderheit der *K-Na*-Experimente besteht darin, dass das Destillat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat. Diese Eigenschaft erleichtert es, die Schmelze von beigemischtem Wasserstoff durch Destillation zu befreien, da man das abdestillierte Alkaligemisch, das sich in Tröpfchenform an der ungeheizten Wand kondensiert, durch Klopfen immer wieder in die Hauptmasse zurückbringen kann, so dass sich bei der Destillation die Zusammensetzung der Schmelze nicht verändert. Andererseits wird die flüssige Beschaffenheit des Kondensats beim eigentlichen Versuch zu einer Quelle von Schwierigkeiten, da das Kondensat vom oberen Ende des Rohres gelegentlich herunterrinnt, dabei in der Flammenzone haften bleibt und so den Versuch zerstört. Man schützt sich dagegen durch Beschleunigung des Arbeits-tempos, die auch mit Rücksicht auf das besonders starke Lichtabsorptionsvermögen des Kaliumchloridniederschlags geboten ist.

#### **Bestimmung des Verhältnisses *Na*:*K* in der Schmelze.**

Das Verhältnis *Na*:*K* in der Schmelze wurde bei jedem Versuch dadurch bestimmt, dass die beiden Bestandteile an der Luft möglichst schnell gewogen und hierauf im Vakuum zusammengeschmolzen wurden. Zur Kontrolle wurde anfänglich stets der Schmelzpunkt der Schmelze bestimmt, woraus mittels der (aus dem TAMMANSCHEN Institut stammenden) Erstarrungskurve<sup>1)</sup> das Verhältnis *Na*:*K* leicht ermittelt werden konnte. Die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit einer Genauigkeit von  $\pm 0\cdot5^\circ$  durchgeführt werden, da man durch kleine Erschütterungen an der blanken Metalloberfläche die beginnende Erstarrung der (im Vakuum eingeschlossenen) Schmelze alsbald erkennen konnte.

<sup>1)</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Die nach beiden Methoden ermittelten Werte für das Verhältnis  $Na:K$  sind in Tabelle 3 gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der beiden Werte erschien gut genug, um bei den späteren Versuchen auf die Schmelzpunktsbestimmung zu verzichten und das Verhältnis  $Na:K$  lediglich auf Grund der Einwaage einzusetzen. Die durch die leichtere Verdampfung des Kaliums während des Versuchs eintretende Änderung dieses Verhältnisses wurde durch eine entsprechende Korrektur berücksichtigt.

Tabelle 3.

Gewichtsverhältnis $Na:K$ in der Schmelze durch		
	Einwiegen	Schmelzpunkts- bestimmung
1	9.6 : 90.4	8.1 : 91.9
2	10.9 : 89.0	11.7 : 88.3
3	49.7 : 50.3	49.0 : 51.0

### Das Verhältnis $Na:K$ im Dampf.

Der Dampfdruck über der verwendeten  $K$ - $Na$ -Schmelze, sowie das Verhältnis  $\varphi$  der  $Na$ - und  $K$ -Partialdrücke zueinander wurde in besonderen Vorversuchen mit Hilfe von Strömungsmessungen bestimmt, wobei entsprechend der Kleinheit der Drucke bei dem verwandten Rohrdurchmesser die Strömung als reine thermische Molekularströmung behandelt werden konnte. Die Zulässigkeit einer solchen Berechnungsart ist in früheren Versuchen an der Strömung von reinem  $Na$ -Dampf erwiesen worden<sup>1)</sup>.

Es ist nach der KNUDSENSCHEN Gleichung:

$$N_K = \frac{p_K}{l} \cdot \frac{d^3}{6} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{m_K \cdot R \cdot T}}, \quad (11)$$

$$N_{Na} = \frac{p_{Na}}{l} \cdot \frac{d^3}{6} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{m_{Na} \cdot R \cdot T}}, \quad (11a)$$

$$\frac{p_{Na}}{p_K} = \varphi = \frac{N_{Na}}{N_K} \cdot \sqrt{\frac{m_{Na}}{m_K}}, \quad (12)$$

worin bedeuten:

$N_K$  = die während der Versuchsdauer durch das Rohr hindurchgestromte  $K$ -Menge (in Mol),

$N_{Na}$  = die während der Versuchsdauer durch das Rohr hindurchgestromte  $Na$ -Menge (in Mol),

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 1, 9, Anm. 1. 1928.

$p_K$  = den Partialdruck des K-Dampfes über der Schmelze,  
 $p_{Na}$  = den Partialdruck des Na-Dampfes über der Schmelze,  
 $d$  = den Durchmesser des durchströmten Rohres,  
 $l$  = die Länge des durchströmten Rohres,  
 $T$  = die Temperatur des durchströmten Rohres.

Verwandt wurde zu diesen Messungen ein Rohr vom Durchmesser des Apparathohres (2·94 cm), in dessen unterem geschlossenem Teil die Alkalimetallmischung auf die den Versuchsbedingungen entsprechende Temperatur von 220° C geheizt wurde, während das zu durchströmende Rohrstück auf einer 10° bis 20° C höheren Temperatur gehalten und das darüberliegende obere Rohrende zum Ausfrieren des Dampfes gekühlt wurde. Die dort niedergeschlagenen Metallmengen wurden durch Titration bestimmt.

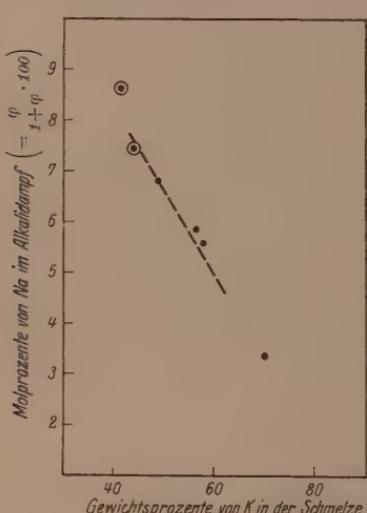


Fig. 5.

In dieser Weise wurde die Zusammensetzung des Dampfes für verschiedene Mischungsverhältnisse der Schmelze ermittelt; die Ergebnisse ( $\frac{\varphi}{1+\varphi} \cdot 100$  als Funktion des K-Anteils der Schmelze) sind in Fig. 5 eingetragen. Von diesen Werten sind die beiden mit Kreisen umgebenen Punkte bei höheren Temperaturen (248° und 243° C) gefunden. Da sie, wie die Figur zeigt, nicht wesentlich aus der Reihe der anderen Messungen herausfallen, halten wir es für zulässig, in dem Bereich unserer Versuche (von 220° bis 245° C) das Verhältnis  $\varphi$  als von der Temperatur unabhängig zu betrachten. Dementsprechend ist für ein Mischungsverhältnis der Schmelze von 48% K zu 52% Na, wie es für die Lichtausbeuteversuche stets innegehalten wurde, durchweg der aus der Kurve in Fig. 5 abgelesene Wert von  $\frac{\varphi}{1+\varphi} = 0.07$  (und damit  $\varphi = 0.075$ ) angesetzt worden.

verhältnis der Schmelze von 48% K zu 52% Na, wie es für die Lichtausbeuteversuche stets innegehalten wurde, durchweg der aus der Kurve in Fig. 5 abgelesene Wert von  $\frac{\varphi}{1+\varphi} = 0.07$  (und damit  $\varphi = 0.075$ ) angesetzt worden.

### Lichtstärkenmessung.

Die „messbare“ Gesamtlichtstärke wurde mit Hilfe eines LUMMER-BRODHUNSCHEN Photometers gemessen. Als Vergleichslampe wurde eine kleine Taschenlampenbirne, die mit Gelbfilter auf 0·025 HK geschwächt war, verwendet. Die Lichtstärke einer solchen Lampe ändert sich während der Brenndauer (zunächst rascher, später langsamer), so dass sie häufig mit einer Normal-Hefner-Lampe verglichen werden musste. Bei ausreichender Übung konnten trotz des Farbunterschieds Lichtstärken bis zu  $1 \cdot 10^{-3}$  HK hinab noch gemessen werden.

Um von der „messbaren“ Lichtstärke auf die „wahre“ Lichtstärke zu kommen (die man zur Kontrolle der Konstanz der letzteren bei gleichbleibender Temperatur, zur Feststellung der Lichtausbeute sowie zur Auswertung der Überhitzungsversuche braucht), muss man, wie schon ausgeführt, die Veränderung der Durchlässigkeit der beschlagenen Wand mit wachsender Niederschlagsdicke in Rechnung setzen. Hierzu wurde einerseits bei jeder Lichtstärkenmessung die seit der Zündung der Flamme verstrichene Zeit notiert, andererseits musste bei den Lichtausbeuteversuchen der Endwert der vom Niederschlag verursachten Lichtabsorption nach Abschluss eines jeden Versuchs durch Einführung eines Lämpchens in das beschlagene Rohr und Bestimmung der Gesamtabsorption festgestellt werden. Dabei konnte, wie eine eingehende Durchrechnung gezeigt hat, der ungleichmässigen Verteilung des Niederschlags (durch die die verschiedenen Teile der Flamme in verschiedenem Masse geschwächt werden), dadurch Rechnung getragen werden, dass man den arithmetischen Mittelwert dreier Absorptionskoeffizienten zugrunde legt, die man in der Höhe der Düsenmündung und 1·5 cm über und unter derselben ausmisst. Bei den Überhitzungsversuchen konnte der Endwert der Absorption, wie auf S. 429/430 ausgeführt, unmittelbar aus den Messungen der Lichtstärken am Anfang und Ende jeder Messreihe bei gleicher Temperatur gefunden werden.

Zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung wird eine andere Art von Absorptionsmessung ausgeführt. Und zwar wird in das Rohr eine Lampe eingeführt, die von einer Kappe umschlossen ist, die nur durch eine kleine Öffnung ein enges Strahlenbündel senkrecht auf einen kleinen Bezirk der Wand auffallen lässt. Die Schwächung eines solchen Strahlenbündels ist ein Mass für die Niederschlagsdicke, das im voraus einmal empirisch an einer mit dem gleichen Salz beschlagenen Glaswand (deren Belagdicke nach der Photometrierung

chemisch bestimmt wurde) festgelegt worden war<sup>1)</sup>. Eine Kontrolle und zugleich eine Bestätigung einer derartig bestimmten Niederschlagsverteilung ergab sich in jedem einzelnen Versuch dadurch, dass das Integral der optisch bestimmten Niederschlagskurve sich mit der chemisch bestimmten gesamten Niederschlagsmenge deckte.

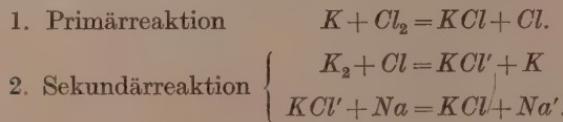
### Zusammenfassung.

Aus Kaliumdampf mit einer Beimengung von etwa 7 Molproz. Natriumdampf einerseits und  $Cl_2$ - bzw.  $Br_2$ -Gas andererseits wurden hochverdünnte Flammen erzeugt. Für das Auge überwiegt in solchen Flammen das Licht der  $D$ -Linien; die Messung ihrer Lichtstärke erfasst also lediglich den vom Natriumdampf emittierten Anteil ihres Lichts.

Untersucht wurden hauptsächlich:

1. Die Lichtausbeute, insbesondere in ihrer Abhängigkeit vom Druck des Alkalimetalldampfes in der Flamme.
2. Die Einwirkung der Überhitzung der Reaktionszone auf die Lichtstärke.
3. Die Verteilung von Licht und Niederschlag der Flamme.

Alle drei Messreihen bestätigen die theoretische Erwartung, dass die Flammen sich gemäss dem Typus I verhalten, bei dem die Anregung des Lichts von der Zersetzung eines Alkalidampfmoleküls ausgeht. Aus den unter 2. erwähnten Überhitzungsversuchen berechnet sich die Dissoziationswärme des betreffenden Alkalidampfmoleküls zu 12,5 kcal. Das steht in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung, dass es sich hier nicht um Natriummoleküle, sondern entweder um  $K_2$ - oder um  $KNa$ -Moleküle handelt. Als wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus ergibt sich:



Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. POLANYI auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

<sup>1)</sup> POLANYI und SCHAY, loc. cit., S. 57.

# Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen.

Von

Hans Fromherz und Wilhelm Menschick.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 30.)

Es wurden die Absorptionskurven der Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration zwischen Sättigung und grosser Verdünnung durchgemessen. Es wurde hierbei 1. geprüft, ob die von verschiedenen Autoren im Gebiet  $> 250 \text{ m}\mu$  gefundenen Absorptionsbanden den reinen Salzen zukommen oder von Verunreinigungen herrühren; es wurde 2. systematisch die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption und 3. die Veränderung der Absorption in Mischlösungen der Alkalihalogenide untersucht.

## I. Einleitung.

Die optischen Eigenschaften starker Elektrolyte in verschiedenen konzentrierten Lösungen sind in neuerer Zeit schon mehrfach herangezogen worden, um einen tieferen Einblick in die Kräfteverhältnisse konzentrierter Lösungen und in die gegenseitige Beeinflussung der Lösungsbestandteile zu gewinnen. Insbesondere haben zu diesem Zweck FAJANS und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> die Refraktion wässriger Lösungen und ihre Änderung mit der Konzentration eingehend untersucht. Es ergab sich hierbei, dass, analog wie bei der Bildung von Kristallen aus freien Ionen<sup>2)</sup>, für den Konzentrationsgang der Refraktion die Deformierbarkeit und die deformierende Wirkung der Anionen und Kationen massgebend sind in dem Sinne, dass beim Konzentrieren der Lösungen die Molekularrefraktion sinkt oder steigt, je nachdem die verfestigende Wirkung des Kations auf das Anion stärker oder schwächer ist als die lockende Wirkung des Anions auf das Kation. Die Grösse der Refraktionsänderungen beim Konzentrieren der Lösungen hängt ausser von den genannten Eigenschaften der Ionen

<sup>1)</sup> Vgl. „Refraktometrische Untersuchungen“, Mitteilungen III, V, VII bis XIV von K. FAJANS, H. KOHNER, W. GEFFCKEN und M. L. GRESSMANN. Nähere Literaturangaben in VII: K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34, 507. 1928, in XI: W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929 und in XIV: K. FAJANS und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (A) 147, 241. 1930. <sup>2)</sup> K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik 23, 1. 1924. K. FAJANS, Z. Krist. 61, 18. 1925. 66, 321. 1928.

auch von der Tendenz zur Bildung von Assoziationsprodukten ab; es ergibt sich daher die Möglichkeit, aus refraktometrischen Daten Rückschlüsse auf den Assoziationsgrad von konzentrierten Lösungen zu ziehen. Die Ableitung dieser Regelmässigkeiten war insbesondere dadurch möglich, dass als Ausgangspunkt der Untersuchung die Gruppe der Alkalihalogenide diente, innerhalb welcher die deformierende Wirkung und die Deformierbarkeit in weiten Grenzen variieren.

Nun liegen bekanntlich nach der Dispersionstheorie den Änderungen in der Molekularrefraktion Änderungen im Absorptionsspektrum zugrunde; und zwar sollte sich eine Verminderung der Refraktion (Verfestigung im Sinne der Refraktion) in einer Verschiebung der hierfür massgebenden ultravioletten Absorptionsbande nach kürzeren Wellen oder in einer Erniedrigung der Bande (Verminderung der Übergangswahrscheinlichkeit) äussern; umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der refraktometrischen Lockerung.

Derartige Effekte scheinen bei der von v. HALBAN und Mitarbeitern<sup>1)</sup> festgestellten Konzentrationsabhängigkeit der Absorption der Alkalinitrate vorzuliegen; die Stärke der Effekte nimmt hier außer mit der Konzentration auch mit der deformierenden Wirkung der Kationen (von *Cs* bis *Li*) zu. Hierbei ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, dass sich Assoziationsprodukte bilden (z. B. undissozierte Moleküle oder Komplexionen), was sich durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden bemerkbar macht, wie dies im Falle von *Zn*-, *Cd*- und *Hg*-Jodid in alkoholischer Lösung<sup>2)</sup>, und im Falle von *CuCl<sub>2</sub>* und *CuBr<sub>2</sub>*<sup>3)</sup> beim Konzentrieren der Lösungen schon früher nachgewiesen wurde.

Um nun zu einer genaueren Übersicht über die Absorptionsverhältnisse bei Elektrolytlösungen zu gelangen und insbesondere um einen Zusammenhang zwischen deren Verhalten bei der Refraktion und bei der Absorption zu gewinnen, schien es angebracht, in erster Linie die Absorptionsbanden der Alkalihalogenide, bei welchen die einfachsten Verhältnisse zu erwarten waren, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration systematisch zu unter-

---

<sup>1)</sup> H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. <sup>3)</sup> H. FROMHERZ und W. MENSCHEICK, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929, im folgenden als I zitiert.

suchen, und hierdurch unter anderem die Ermittlung des gegenseitigen Einflusses der beteiligten Anionen und Kationen aufeinander zu versuchen.

## II. Frühere Messungen.

Quantitative Messungen der Lichtabsorption von Alkalihalogeniden in Lösung hat HANTZSCH<sup>1)</sup> und SCHEIBE<sup>2)</sup> ausgeführt. HANTZSCH konnte zeigen, dass die Lichtabsorption der Jodide am weitesten nach längeren Wellen reicht, dann folgen die Bromide, die Chloride und erst ganz im entfernten Ultraviolett unterhalb von  $200 \text{ m}\mu$  beginnen die Fluoride zu absorbieren. SCHEIBE konnte neuerdings die Absorption bis ins Vakuumultraviolett verfolgen und die Lage und Höhe der einzelnen Absorptionsbanden bestimmen, wie sie in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

	Maximum: $\lambda$ in $\text{m}\mu$	Höhe: $\log k_{\max}$
$J^-$	I. 226	4.1
	II. 194	4.1
$Br^-$	I. 199.5	4.04
	II. etwa 190	4.08
$Cl^-$	181	etwa 4.0

Was die Konzentrationsabhängigkeit der Banden betrifft, so stellte HANTZSCH<sup>3)</sup> bei steigender Konzentration wässriger Lösungen eine Verschiebung nach Rot des nach längeren Wellen abfallenden Astes der Absorptionsbande von  $NaBr$  und  $NaJ$  fest. SCHEIBE<sup>4)</sup> konnte keine Verschiebung des Jodionmaximums in Abhängigkeit von der Konzentration wässriger Lösungen im Intervall  $c = 0$  bis  $c \approx 1 \text{ mol}$  feststellen. Der von HANTZSCH beobachtete Effekt würde demnach nur eine Verbreiterung am Fuss der Bande darstellen. Andererseits fand SCHEIBE eine Verschiebung der Jodidbande gegenüber ihrer Lage in verdünnter wässriger Lösung nach kürzeren Wellen bei der Auflösung von  $KJ$  in Alkohol oder in konzentrierter wässriger  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösung<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096, 1926. <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321, 1926. Z. Elektrochem. **34**, 497, 1928. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355, 1929. <sup>3)</sup> A. HANTZSCH, loc. cit. <sup>4)</sup> G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497, 1928. <sup>5)</sup> G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321, 1926.

Ausser den hohen Absorptionsbanden, denen in der Umgebung ihres Maximums eine der Stärke nach schon metallische Absorption entspricht<sup>1)</sup>, und welche nach FRANCK und SCHEIBE<sup>2)</sup> durch die Entfernung eines Elektrons aus den hydratisierten Halogenionen bedingt sind, wurde von einer Reihe von Forschern<sup>3)</sup> gelegentlich ihrer Extinktionsmessungen an konzentrierten Alkalihalogenidlösungen im Gebiet längerer Wellen teils merkliche Absorption beobachtet, teils sind sogar selektive Absorptionsbanden gefunden worden, deren Höhe aber nur etwa  $1/100\,000$  der hohen Banden beträgt. In der Tabelle 2 sind die in der Literatur angegebenen Absorptionsmaxima nach entsprechender Umrechnung zusammengestellt<sup>4)</sup>.

Tabelle 2.

Salz	Autoren					
	BRANNIGAN und MACBETH		HÜTTIG und KELLER		MÜLLER	
	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	$\log k_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	$\log k_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	$\log k_{\text{max}}$
<i>LiCl</i> . . . .	265	8.7—10	270	8.65—10	nicht gemessen	
<i>NaCl</i> . . . .	265	8.7—10	nicht gemessen		—	—
<i>KCl</i> . . . .	nicht gemessen		" "		—	—
<i>RbCl</i> . . . .	260	9.5—10	" "		—	—
<i>CsCl</i> . . . .	nicht gemessen		" "		295	8.6—10
<i>LiBr</i> . . . .	" "	{	272   9.2—10 300   8.8—10	}	nicht gemessen	
<i>NaBr</i> . . . .	290	9.0—10	nicht gemessen		—	—
<i>KBr</i> . . . .	277	8.8—10	" "		—	—
<i>RbBr</i> . . . .	nicht gemessen		" "		—	—
<i>CsBr</i> . . . .	" "		" "		—	—
<i>LiJ</i> . . . .	357	8.7—10	355   9.5—10		nicht gemessen	
<i>NaJ</i> . . . .	356	8.5—10	nicht gemessen		315   8.8—10	
<i>KJ</i> . . . .	355	8.8—10	" "		starke Absorption	
<i>RbJ</i> . . . .	355	9.0—10	" "		325   8.8—10	
<i>CsJ</i> . . . .	355	9.1—10	" "		nicht gemessen	

Es war von vornherein nicht von der Hand zu weisen, dass man die eine oder andere der schwachen Banden einem Assoziationsprodukt in der Lösung zuordnen könnte. Wahrscheinlicher war aber die Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. I, S. 37.    <sup>2)</sup> J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 22. 1928.    <sup>3)</sup> P. J. BRANNIGAN und A. K. MACBETH, J. chem. Soc. London **109**, 1277. 1916. G. F. HÜTTIG und M. KELLER, Z. Elektrochem. **31**, 390. 1925. L. A. MÜLLER, Ann. Physik **82**, 39. 1928.    <sup>4)</sup> Vgl. I, S. 12.

mutung, dass es sich bei derartig schwachen Banden um Verunreinigung der betreffenden Lösungen handelt<sup>1)</sup>, wie das in der Tat für eine Anzahl von Fällen HANTZSCH<sup>2)</sup> dadurch gezeigt hat, dass nach sorgfältiger Reinigung bei *LiCl*, *NaCl*, *NaBr*, *KBr* und *NaJ* die fraglichen Absorptionsbanden verschwinden, also von Verunreinigungen herrühren. Eine diesbezügliche Untersuchung auch noch anderer Alkalihalogenide erschien aber wünschenswert.

Eine Lücke in den bisherigen Ergebnissen bestand unter anderem darin, dass die verschiedenen Autoren entweder nur bei verdünnten, daher wenig absorbierenden Lösungen die hohen Maxima der Halogenionen im entfernten Ultraviolett oder nur bei konzentrierten Lösungen im näheren Ultraviolett die fraglichen schwachen Banden untersucht hatten, so dass über die Konzentrationsabhängigkeit der ganzen Absorptionskurve bisher noch keine Kenntnisse vorliegen.

### III. Plan der Untersuchung.

Um einen Vergleich mit den früheren Messungen zu ermöglichen, war es bei unserer Fragestellung angebracht, die gesamten Extinktionskurven von  $\log k \approx 4$  bis  $\log k \approx -2$  für die verschiedenen konzentrierten Lösungen der sorgfältig gereinigten Salze durchzumessen. Es wurden die Lösungen der folgenden Salze untersucht:

*LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl*,  
*LiBr*, *NaBr*, *KBr*,  
*LiJ*, *NaJ*, *KJ*.

Die Konzentration der Versuchslösungen wurde zwischen Sättigung und grosser Verdünnung variiert. Je nach der Grösse der auftretenden Veränderung der Absorptionskurven wurde eine Reihe mittlerer Konzentrationen eingeschaltet. Schliesslich wurde auch die Beeinflussung der Jodid- bzw. Bromidbande durch Alkalichloride von verschiedener Konzentration untersucht.

### IV. Herstellung der Salze und der Lösungen.

Die Herstellung von *KCl*, *KBr*, *KJ*, *NaCl* und *NaBr* wurde in einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> bereits beschrieben. *LiCl*, *RbCl*, *CsCl*, *LiBr* und *NaJ* konnten als reine Salze von früheren thermochemischen und

<sup>1)</sup> Vgl. I, S. 37.      <sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926.  
Siehe auch G. F. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928.

<sup>3)</sup> Vgl. I, S. 9.

refraktometrischen Messungen des hiesigen physikalisch-chemischen Laboratoriums<sup>1)</sup> übernommen werden und wurden ohne weitere Reinigung zur Messung verwendet, ausser  $LiCl$  und  $LiBr$ , die noch einmal aus Wasser umkristallisiert wurden.

*LiJ.* Aus den zu den Messungen verwendeten  $LiCl$ -Lösungen wurde mit  $Na_2CO_3$  (de Haën)  $Li_2CO_3$  ausgefällt und bis zum Verschwinden der Chloridreaktion ausgewaschen. Das Carbonat wurde in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Jodwasserstoffsäure gelöst, die Lösung filtriert und eingedampft, das  $LiJ$  aus Wasser umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen. Die schneeweissen feinen Nadeln wurden im Vakuum vom Alkohol befreit. Die verwendete Jodwasserstofflösung wurde durch Reduktion von Jod (Jodum sublimatum, Mercks garantiert reines Reagens) mit Schwefelwasserstoff [dargestellt aus Schwefelnatrium (de Haën, pro Analysi) und 50 % iger Schwefelsäure], Abfiltrieren vom Schwefel und fraktionierte Destillation erhalten.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in gleicher Weise, wie in der früheren Arbeit<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Die konzentrierten Lösungen der Jodide wurden vor der Messung katalytisch hydriert, noch in der Wasserstoffatmosphäre vom Platinmohr getrennt und unter Stickstoff aufbewahrt<sup>3)</sup>. Letzterer wurde nach jeder Flüssigkeitsentnahme erneuert.

Die Konzentrationen (Mol pro Liter) der Chlorid- und Bromidlösungen wurden durch gewichtsmässige Analyse und Dichtebestimmung ermittelt<sup>4)</sup>.

$LiCl$  und  $LiBr$  wurden als  $AgCl$  bzw.  $AgBr$  gravimetrisch bestimmt.

Die Konzentrationen der Lösungen von  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $RbCl$  und  $CsCl$  wurden durch Eindampfen einer abgewogenen Menge Lösung und Trocknen bei 160° im Vakuum bestimmt.

Die Konzentration der Jodidlösungen wurde nach KOLTHOFF<sup>5)</sup> jodometrisch bestimmt durch Zugabe überschüssiger  $KJO_3$ -Lösung, Ansäuern mit Weinsäure, Neutralisieren nach 3 Minuten mit sekundärem  $Na$ -Phosphat und Titrieren mit Thiosulfat.

<sup>1)</sup>  $LiCl$ : E. LANGE und F. DÜRR, Z. physikal. Ch. **121**, 361. 1926.  $LiBr$ : E. LANGE und E. SCHWARTZ, Z. physikal. Ch. **133**, 129. 1928. Über  $RbCl$ ,  $CsCl$ , welche von Dr. M. KOHLER über die Jodadditionsverbindungen gereinigt wurden, sowie über  $NaJ$  vgl. W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. <sup>2)</sup> Vgl. I, S. 11. <sup>3)</sup> Vgl. I, S. 9. <sup>4)</sup> Vgl. I, S. 11. <sup>5)</sup> J. M. KOLTHOFF, Die Massanalyse, Bd. II, S. 366. Berlin 1927.

Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Ur-lösungen volumetrisch hergestellt.

Die Konzentration der Mischlösungen von Jodid bzw. Bromid mit Chlorid war durch ihre Herstellung gegeben;  $J^-$  (1 mol.) —  $LiCl$  (6 mol.) durch Mischen abgemessener Volumina der konzentrierten  $LiJ$ - und  $LiCl$ -Lösung und Auffüllen im Messkolben;  $J^-$  (0·001 mol.) —  $LiCl$  (6 mol.) durch Einwägen von reinem trockenem  $KJ$  und Auf-füllen mit  $LiCl$  (6 mol.)-Lösung;  $J^-$  (0·005 mol.) —  $NaCl$  (4·8 mol.),  $J^-$  (0·007 mol.) —  $KCl$  (3·5 mol.) und  $Br^-$  (0·8 mol.) —  $NaCl$  (4 mol.) durch Einwägen der Salze und Lösen im Messkolben.

## V. Messungen.

### a) Vorbemerkungen.

Für die Absorptionsmessungen verwendeten wir die in den früheren Arbeiten<sup>1)</sup> beschriebene Anordnung. Die Definition des Extinktionskoeffizienten  $k$  erfolgt auf Grund des BEER-LAMBERTSchen Gesetzes in der Form  $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$ ; die Konzentration  $c$  wird in Mol/Liter, die Schichtdicke  $d$  in Zentimeter angegeben. Die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten  $k$  ist 2 bis 4 %<sup>1)</sup>.

In der Tabelle 3 sind die Konzentrationen der untersuchten Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Salz	Konzentration	Graphisch <sup>2)</sup> dargestellt in
$LiCl$ . . . . .	a) 10·84 Mol/Liter	Fig. 1
$LiCl$ . . . . .	b) 6·503 "	" 1
$LiCl$ . . . . .	c) 2·164 "	" 1
$LiCl$ . . . . .	d) 0·0987 "	" 1
$LiCl$ . . . . .	e) 0·00987 "	" 1
$LiBr$ . . . . .	a) 10·55 "	" 1
$LiBr$ . . . . .	b) 6·256 "	" 1
$LiBr$ . . . . .	c) 2·661 "	" 1
$LiBr$ . . . . .	d) 0·0626 "	" 1
$LiBr$ . . . . .	e) 0·000626 "	" 1

<sup>1)</sup> H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) 1, 301. 1928. Vgl. I, S. 6. <sup>2)</sup> Um die teilweise ziemlich kleinen Verschiebungseffekte deutlicher hervortreten zu lassen, wurde der Abszissenmassstab gegenüber den Figuren der früheren Arbeiten (z. B. I) auf das Doppelte vergrößert.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Salz	Konzentration			Graphisch dargestellt in
<i>LiJ</i>	a) 7.465	"	"	1
<i>LiJ</i>	b) 2.986	"	"	1
<i>LiJ</i>	c) 1.120	"	"	1
<i>LiJ</i>	d) 0.0112	"	"	1
<i>LiJ—LiCl</i> , Mischlösung	$c_{LiJ} = 0.896$	"	"	1
	$c_{LiCl} = 6.502$	"	"	
<i>LiJ—LiCl</i> , Mischlösung	$c_{LiJ} = 0.001542$	"	"	1
	$c_{LiCl} = 6.503$	"	"	
<i>LiJ—LiCl</i> , Mischlösung	$c_{LiJ} = 0.00868$	"	"	1
	$c_{LiCl} = 3.540$	"	"	
<i>NaCl</i>	a) 3.521	"	"	2
<i>NaCl</i>	b) 0.0465	"	"	2
<i>NaBr</i>	a) 3.842	"	"	2
<i>NaBr</i>	b) 2.887	"	"	2
<i>NaBr</i>	c) 0.00513	"	"	2
<i>NaJ</i>	a) 7.970	"	"	2
<i>NaJ</i>	b) 2.551	"	"	2
<i>NaJ</i>	c) 0.797	"	"	2
<i>NaJ</i>	d) 0.00797	"	"	2
<i>NaJ—NaCl</i> , Mischlösung	$c_{NaJ} = 0.00535$	"	"	2
	$c_{NaCl} = 4.758$	"	"	
<i>NaBr—NaCl</i> , Mischlösung	$c_{NaBr} = 0.806$	"	"	2
	$c_{NaCl} = 4.268$	"	"	
<i>KCl</i>	a) 3.888	"	"	3
<i>KCl</i>	b) 0.0778	"	"	3
<i>KBr</i>	a) 4.280	"	"	3
<i>KBr</i>	b) 4.152	"	"	3
<i>KBr</i>	c) 0.001147	"	"	3
<i>KJ</i>	a) 5.235	"		Fig. 2
<i>KJ</i>	b) 1.896	/"		3
<i>KJ</i>	c) 0.696	/"		3
<i>KJ</i>	d) { 0.00418	"		3
	0.001543	"		
<i>KJ—KC</i> Mischlösung	$c_{KJ} = 0.00744$	"	"	3
	$c_{KC} = 3.547$	"	"	
<i>RbCl</i>	a) 4.445	"	"	4
<i>RbCl</i>	b) 1.812	"	"	4
<i>RbCl</i>	c) 0.0632	"	"	4
<i>CsCl</i>	a) 5.494	"	"	4
<i>CsCl</i>	b) 1.617	"	"	4
<i>CsCl</i>	c) 0.0676	"	"	4

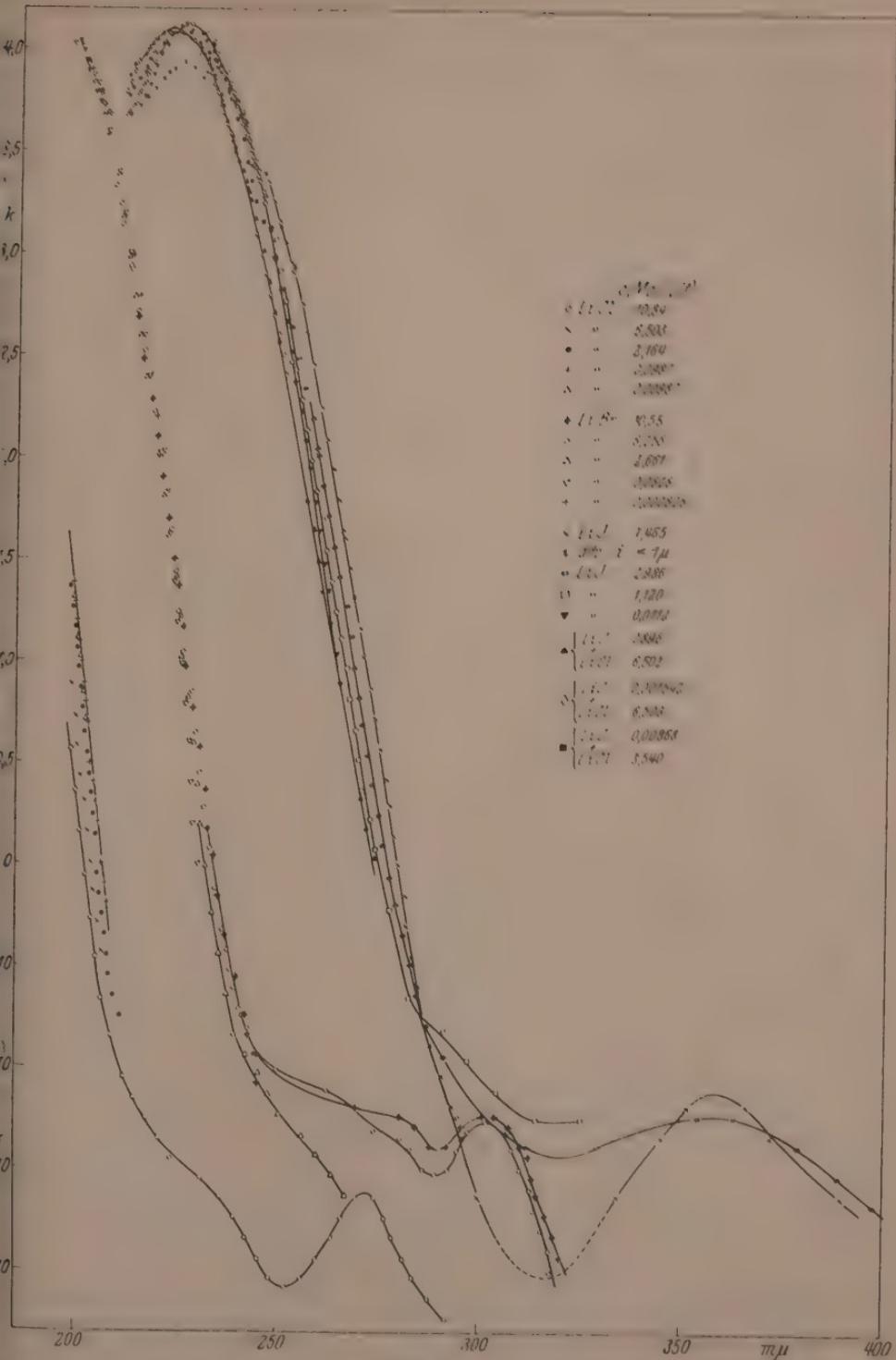


Fig. 1.

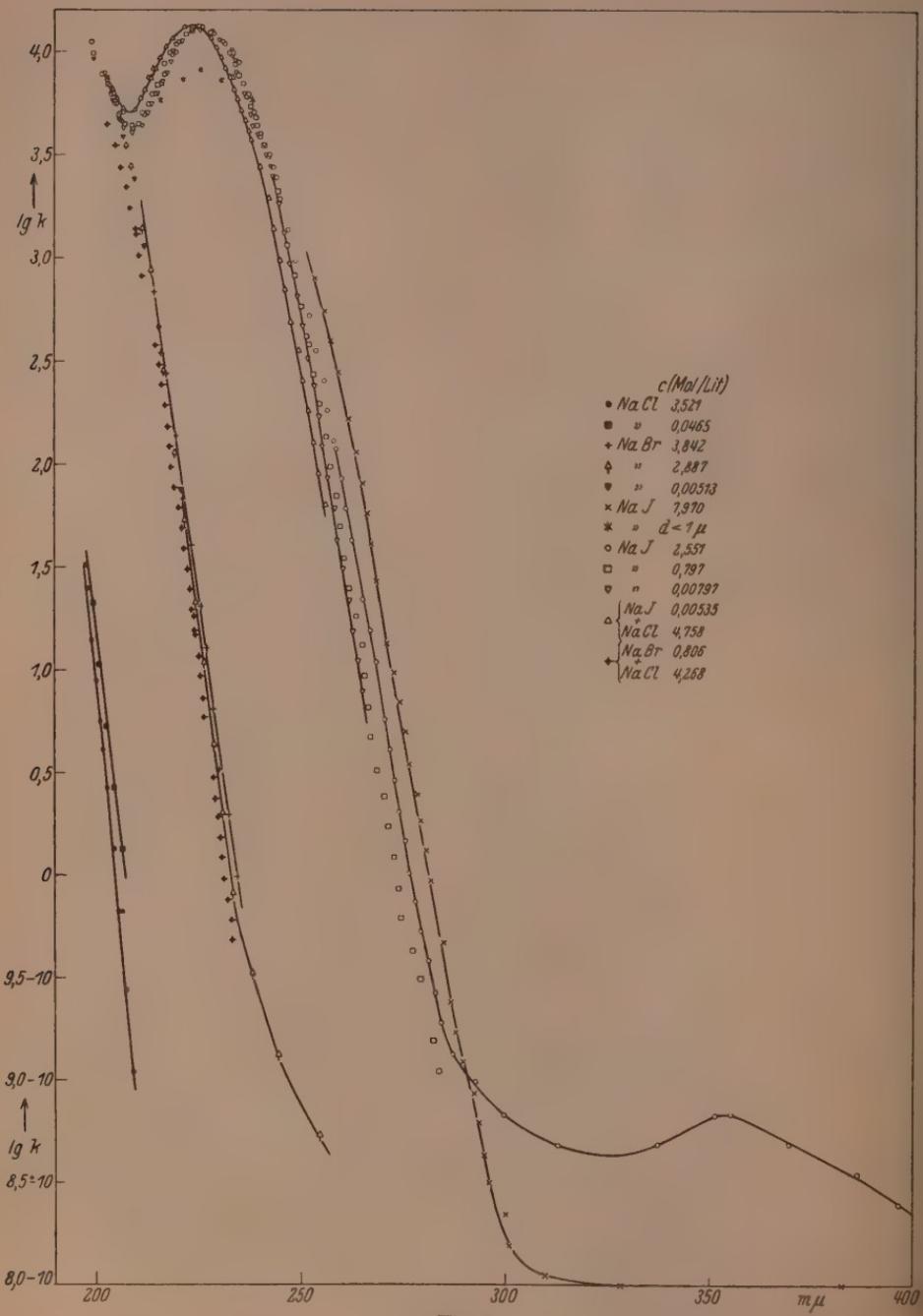


Fig. 2.

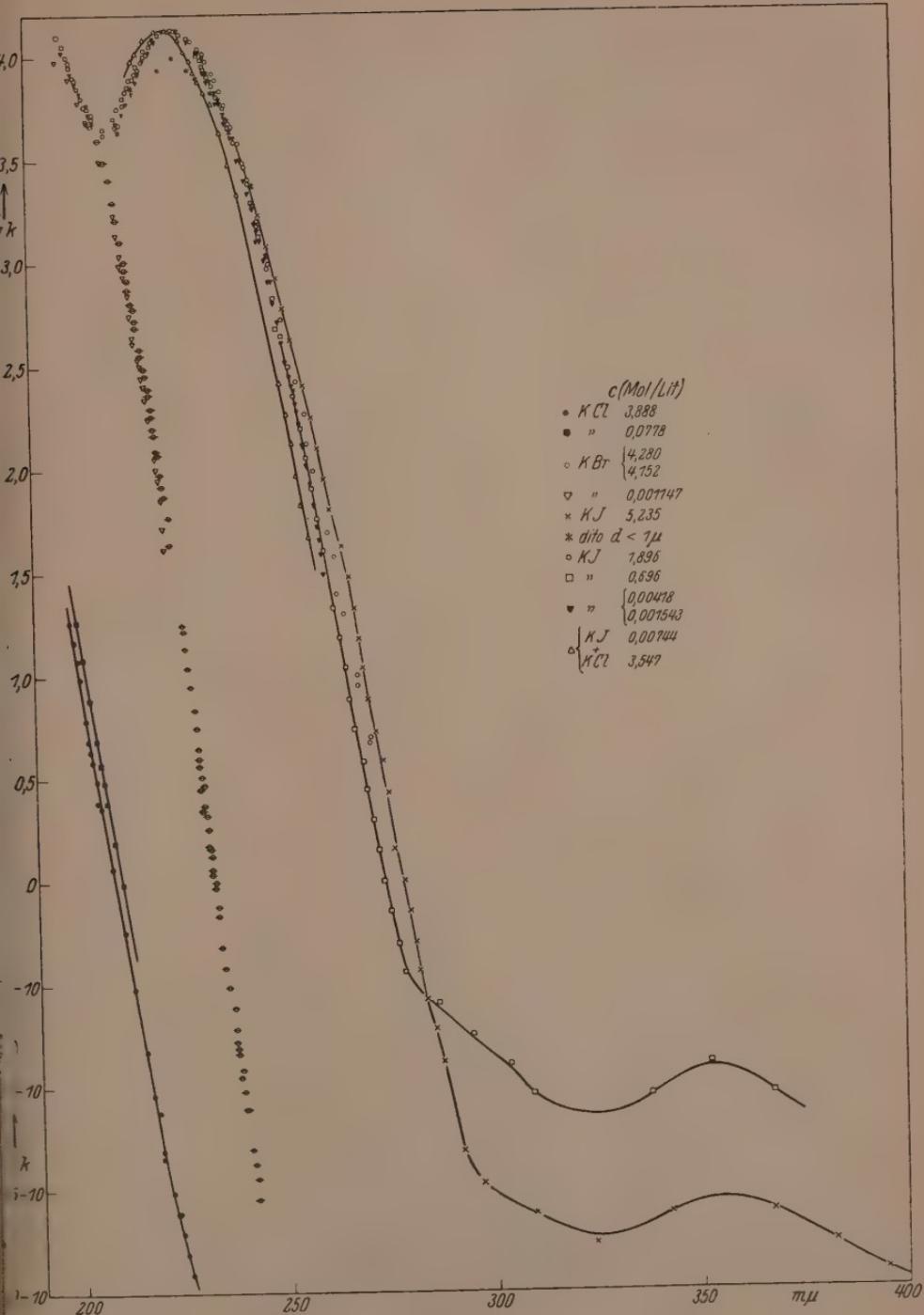


Fig. 3.

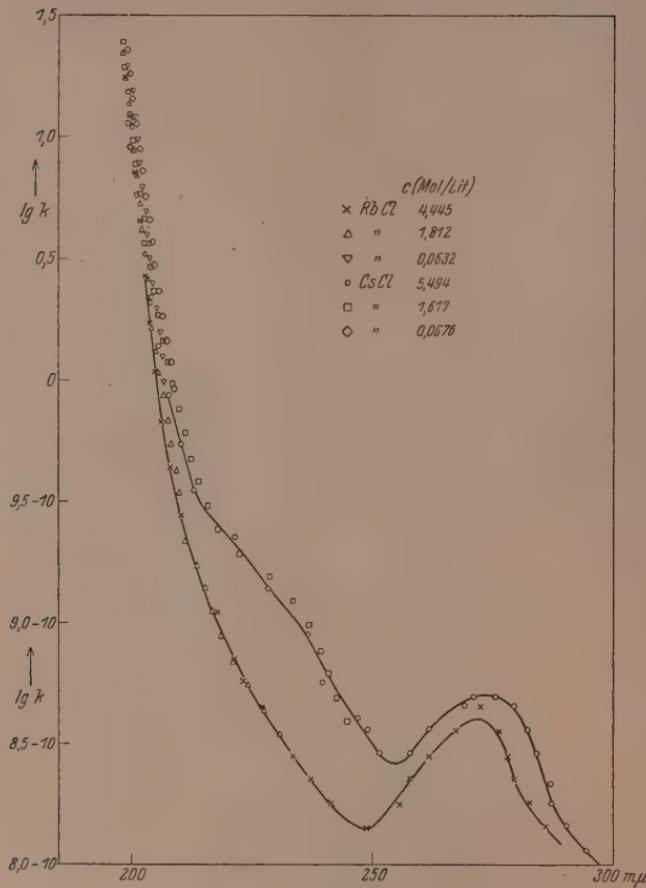


Fig. 4.

b) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

Wie aus den Kurven der Fig. 1 bis 4 ersichtlich, treten kleine Maxima im näheren Ultraviolett bei verschiedenen Salzen auf, ähnlich wie sie von anderen Autoren früher beobachtet wurden, nämlich bei:

Salz	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	$\log k_{\max}$
$LiCl$ . . . .	272	8.4 - 10
$RbCl$ . . . .	272	8.65 - 10
$CsCl$ . . . .	273	8.7 - 10
$LiBr$ . . . .	202	8.8 - 10
$LiJ$ . . . .	359	8.4 - 10 bis 8.3 - 10
$NaJ$ . . . .	354	7.9 - 10 .. 8.8 - 10
$KJ$ . . . .	353	8.4 - 10 .. 9.1 - 10

Ferner zeigen sich einige Absorptionsstellen als Wendepunkte im untersten Teil der grossen Halogenidbanden, nämlich bei:

Salz	$\lambda_{\text{max}}$	$\log k$
$\text{LiCl} \dots$	230	8.5—10
$\text{CsCl} \dots$	230	9.1—10
$\text{LiBr} \dots$	270	8.8—10

Die übrigen Salze, nämlich  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$  zeigen überhaupt keine Andeutung einer Absorption ausser der grossen Bande des Halogenions im äusseren Ultraviolett.

Auffallend war, dass bei den Chloriden gerade diejenigen Lösungen, die ein kleines Maximum (immer in der Gegend von  $270 \text{ m}\mu$ ) aufweisen, sich während der Messung durch eine grün-blaue Fluorescenz auszeichneten, die beim Abschirmen des ultravioletten Lichts durch eine Glasplatte verschwand, also durch irgendeine Ultraviolettabsoption erregt sein musste. Da nun dieselben Salze im Institut vorher zu anderen Messungen verwendet worden waren (vgl. Abschn. IV), bei welchen Berührung der Salzlösungen mit Vaseline nicht ausgeschlossen war, Vaseline aber ebenfalls grün-blaue Fluorescenz im ultravioletten Licht zeigt, wurden folgende Versuche angestellt:

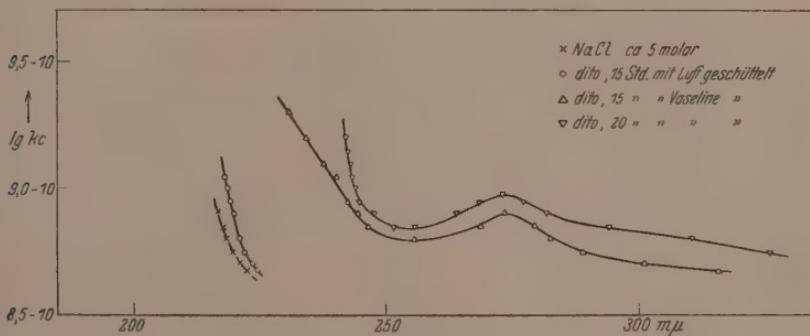


Fig. 5.

Das Absorptionsspektrum einer konzentrierten  $\text{NaCl}$ -Lösung wurde mit einem Teil der Lösung direkt, mit einem zweiten Teil nach 15ständigem Schütteln mit Luft, mit einem dritten Teil nach ebenso langem Schütteln mit amerikanischer Vaseline aufgenommen. Letztere Aufnahme wurde nach weiterem 5ständigem Schütteln mit Vaseline wiederholt. Wie aus Fig. 5 zu erkennen ist, besitzt die mit Vaseline

geschüttelte Lösung tatsächlich ein Absorptionsmaximum bei  $273 \text{ m}\mu$ , während sowohl die ursprüngliche als auch die mit Luft geschüttelte Lösung in diesem Spektralgebiet keine Andeutung einer Absorption erkennen lässt. Da gleichzeitig mit dem Absorptionsmaximum bei  $273 \text{ m}\mu$  auch hier die grün-blaue Fluorescenz auftrat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die bei den vorhin genannten Salzen gefundene Bande bei 272 bis  $273 \text{ m}\mu$  irgendeiner in der Vaseline enthaltenen Substanz zukommt, die bei der Salzreinigung sehr schwer entfernbare ist. Es liegt nahe, als Träger dieser Absorption ein Benzolderivat zu vermuten, da der Benzolkern, namentlich wenn er mit Seitenketten belastet ist, ein starkes Absorptionsmaximum in dem fraglichen Gebiet aufweist (siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN), z. B. für Xylol:  $\lambda_{\max} = 268 \text{ m}\mu$ ,  $\log k = 2 \cdot 8$ ; für Benzoësäure:  $\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$ ,  $\log k = 3 \cdot 1$ ; für Naphthalin:  $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$ ,  $\log k = 3 \cdot 8$ ; für Zimtsäure:  $\lambda_{\max} = 271 \text{ m}\mu$ ,  $\log k = 4 \cdot 3^1$ .

Das einzige bei den Bromiden aufgefondene Maximum ( $\lambda = 302 \text{ m}\mu$  bei *LiBr*) wurde nicht weiter untersucht. Auf keinen Fall gehört es dem durch etwaige Oxydation an der Luft gebildeten  $Br_3^-$ -Ion an, da dessen Absorptionsmaximum nach P. JOB bei  $264 \text{ m}\mu$  liegt<sup>2)</sup>; es dürfte aber irgendeine andere Verunreinigung für dasselbe verantwortlich sein.

Das Auftreten einer Bande bei 350 bis  $360 \text{ m}\mu$  bei den von den verschiedenen Autoren (vgl. Tabelle 2, S. 442) und auch von uns (vgl. S. 450) gemessenen Jodidlösungen ist, wie in einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> im Falle des *KJ* bereits erörtert wurde, auf Grund der Messungen von WINTHON<sup>4)</sup> auf die durch Oxydation an der Luft in wechselnder Menge gebildeten  $J_3^-$ -Ionen zurückzuführen. Dementsprechend ist die Höhe der Bande von Messung zu Messung verschieden. Ebenso ist die von BRANNIGAN und MACBETH (loc. cit.)

---

<sup>1)</sup> Die von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926) geäusserte Vermutung, dass die bei konzentrierter Salzsäure an der gleichen Stelle gefundene Absorptionsbande einer Trichlorwasserstoffssäure zukomme, verliert dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Spuren von Chlor in Alkalihalogenidlösung in diesem Spektralbereich überhaupt keine Absorption hervorrufen, wohl aber bei  $233 \text{ m}\mu$  (näheres vgl. aus einer binnen kurzem folgenden Arbeit von H. DIAMOND und H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B). 1930), wo andererseits aber die Chloridlösungen, die ein Maximum bei  $273 \text{ m}\mu$  zeigen, nur schwach absorbieren. <sup>2)</sup> P. JOB, Ann. Chim. **9**, 143, 145. 1928. <sup>3)</sup> Vgl. I, S. 15. <sup>4)</sup> CHR. WINTHON, Z. physikal. Ch. **108**, 236. 1924.

gefundene Abhängigkeit der Höhe des Maximums von der Konzentration auf Grund der oben erwähnten Untersuchungen von WINTHER über die  $J^-_3$ -Salze als eine Eigenschaft der  $J^-_3$ -Bande anzusehen.

### c) Die Veränderung der Absorptionskurven mit der Konzentration.

Ein Blick auf die Fig. 1 bis 4 zeigt, dass sich die hohen Banden der Alkalihalogenidlösungen, deren Existenz und Zugehörigkeit zu den Halogenionen ja schon von HANTZSCH<sup>1)</sup> und vor allem von SCHEIBE<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, in einer für das betreffende Halogenion charakteristischen Weise mit der Konzentration ändert.

Während bei Chloriden innerhalb des ganzen der Messung zugänglichen Bereichs die Absorptionskurve mit steigender Konzentration nach Ultraviolett verschoben wird, zeigen die Bromide eine schwache, die Jodide eine starke Rotverschiebung des nach längeren Wellen abfallenden Kurvenzweiges, besonders im unteren Teil; die Kationen lassen — innerhalb der Fehlergrenze der Methode — keinen spezifischen Einfluss erkennen. Den nach kürzeren Wellenlängen abfallenden Kurvenzweig der Jodidbande kann man wegen des Einflusses der zweiten Jodidbande bei  $194 \text{ m}\mu$  (vgl. S. 441) nicht bis zu genügend kleinen Extinktionskoeffizienten verfolgen.

Um die Grösse der Verschiebungen als Funktion der Konzentration zu erhalten, wurden durch graphische Mittelung die Wellenlängen für verschiedene Werte von  $\log k$  für jede einzelne gemessene Lösung festgestellt. Aus den so erhaltenen Werten wurden dann die Verschiebungen gegenüber der zugehörigen verdünntesten Lösung für die verschiedenen Werte von  $\log k$ , nämlich für  $\log k = 0 \cdot 0$ ,  $1 \cdot 0$  und  $2 \cdot 0$ , als Differenzen der entsprechenden Wellenlängen gewonnen<sup>3)</sup>.

Der aus der Streuung der Messpunkte ermittelte mittlere spektrale Fehler der graphisch gemittelten Kurven schwankte etwa zwis-

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, loc. cit.    <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, loc. cit.    <sup>3)</sup> Dass bei den verwendeten verdünnten Lösungen ( $c < 0 \cdot 08$ ) die Grenzlage der Absorptionskurven für unendliche Verdünnung praktisch erreicht ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass die probeweise gemessenen Kurven für  $\text{LiCl}$ :  $c = 0 \cdot 00987 \text{ Mol/Liter}$ , bzw.  $\text{LiBr}$ :  $c = 0 \cdot 000626 \text{ Mol/Liter}$  mit denen für  $\text{LiCl}$ :  $c = 0 \cdot 0987 \text{ Mol/Liter}$  bzw.  $\text{LiBr}$ :  $c = 0 \cdot 0626 \text{ Mol/Liter}$  zusammenfallen. Als Bezugskurve zur Ermittlung der Grösse der Verschiebung wurde die verdünnteste Lösung des betreffenden Salzes gewählt und nicht etwa eine aus allen entsprechenden Halogeniden gemittelte Kurve für unendliche Verdünnung und zwar deshalb, weil so kleine Unregelmässigkeiten, besonders in den unteren Kurventeilen, die durch Spuren von Verunreinigungen verursacht sein können, bei der Differenzbildung in erster Näherung eliminiert werden.

schen 0.1 und 0.25 m $\mu$  für die einzelnen Kurven. Der mittlere Fehler für die Differenzen in  $\lambda$  kann demnach  $\pm 0.5$  m $\mu$  erreichen.

Die Ergebnisse der graphischen Mittelung und die Differenzen  $\Delta\lambda$  sind in den Tabellen 4 bis 6 zusammengestellt, und die Verschiebungen  $\Delta\lambda$  in der Fig. 6 ( $Cl^-$ ), Fig. 7 ( $Br^-$ ) und Fig. 8 ( $J^-$ ) als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen. Die Kurvenpunkte sind in diesen Figuren für  $\log k = 0.0$ , 1.0 und 2.0 mit 0, 1 und 2 signiert.

Tabelle 4 (zu Fig. 6)<sup>1)</sup>.

<i>LiCl</i>		$c = 0.00987$	$c = 2.164$		$c = 6.503$		$c = 10.84$	
$\log k$		$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0.0		206.4	205.3	-1.1	203.7	-2.7	201.9	-4.5
1.0		201.0	200.0	-1.0	198.0	-3.0	-	-
<i>NaCl</i>		$c = 0.0465$	$c = 3.521$					
$\log k$		$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$				
0.0		(207.2)	204.8	(-2.4)				
1.0		201.0	199.6	-1.4				
<i>KCl</i>		$c = 0.0778$	$c = 3.888$					
$\log k$		$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$				
0.0		210.0	208.2	-1.8				
1.0		202.3	200.6	-1.7				
<i>RbCl</i>		$c = 0.0632$	$c = 1.812$		$c = 4.445$			
$\log k$		$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$		
0.0		207.2	206.3	-0.9	205.4	-1.8		
1.0		201.1	200.3	-0.8	199.9	-1.2		
<i>CsCl</i>		$c = 0.0676$	$c = 1.617$		$c = 5.494$			
$\log k$		$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$		
0.0		(208.6)	(208.4)	(-0.2)	(207.0)	(-1.6)		
1.0		201.6	200.7	-0.9	200.0	-1.6		

<sup>1)</sup> In Tabelle 4 sind die Werte für  $\log k = 0$  bei *NaCl* und bei *CsCl* eingeklammert, erstere, weil sie extrapoliert wurden, letztere, weil ihnen wegen des schon deutlichen Einflusses von Verunreinigungen auf die Absorptionskurven in diesem Bereich geringeres Gewicht zuzusprechen ist.

Tabelle 5 (zu Fig. 7).

<i>LiBr</i>	<i>c</i> = 0.0626		<i>c</i> = 2.661		<i>c</i> = 6.256		<i>c</i> = 10.55	
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$
0.0	230.7		232.1	1.4	233.4	2.7	234.4	3.7
1.0	226.0		226.3	0.3	226.9	0.9	227.4	1.4
2.0	220.2		219.9	-0.3	220.0	-0.2	220.2	0

<i>NaBr</i>	<i>c</i> = 0.00513		<i>c</i> = 2.887		<i>c</i> = 3.842		
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$		$\Delta\lambda_{mu}$
0.0	231.7		222.8	1.1	234.0		2.3
1.0	226.3		226.5	0.2	227.3		1.0
2.0	220.2		220.2	0	220.4		0.2

<i>KBr</i>	<i>c</i> = 0.001147		<i>c</i> = 4.152		<i>c</i> = 4.280	
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$		$\Delta\lambda_{mu}$	
0.0	230.7		232.5		1.8	
1.0	226.0		227.1		1.1	
2.0	220.2		220.9		0.7	

Tabelle 6 (zu Fig. 8).

<i>LiJ</i>	<i>c</i> = 0.0112		<i>c</i> = 1.120		<i>c</i> = 2.986		<i>c</i> = 7.465	
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$
0.0	271.9		274.6	2.7	277.4	5.5	280.2	8.3
1.0	264.3		266.2	1.9	268.1	3.8	271.2	6.9
2.0	256.5		257.6	1.1	259.2	2.7	262.2	5.7

<i>NaJ</i>	<i>c</i> = 0.00797		<i>c</i> = 0.797		<i>c</i> = 2.551		<i>c</i> = 7.970	
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$
0.0	271.9		273.7	1.8	276.6	4.7	281.3	9.4
1.0	264.3		265.4	1.1	268.0	3.7	272.4	8.1
2.0	256.5		257.2	0.7	259.1	2.6	263.6	7.1

<i>KJ</i>	<i>c</i> = 0.00418		<i>c</i> = 0.696		<i>c</i> = 1.896		<i>c</i> = 5.235	
<i>log k</i>	$\lambda_{mu}$		$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$	$\lambda_{mu}$	$\Delta\lambda_{mu}$
0.0	271.9		273.8	1.9	276.7	4.8	278.6	6.7
1.0	264.3		265.4	1.1	267.7	3.4	269.9	5.6
2.0	256.5		257.1	0.6	258.3	1.8	260.2	3.7

Aus der Fig. 6 (und Tabelle 4) und aus den Fig. 1 bis 4 ist für die Chloride folgendes zu ersehen:

1. Bei den Chloriden wird das, allerdings relativ kleine, der Messung zugängliche Stück der Absorptionskurve mit steigender Konzentration nahezu parallel zu sich selbst nach kürzeren Wellen verschoben<sup>1)</sup> (kein wesentlicher Unterschied in  $\Delta\lambda$  für  $\log k = 0.0$  bzw.  $1.0$ ).

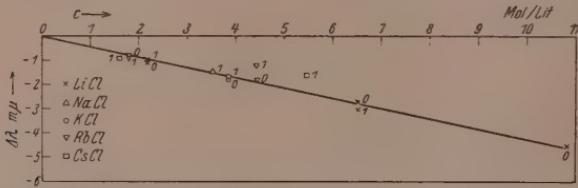


Fig. 6. Veränderung der Chloridbande mit der Konzentration.

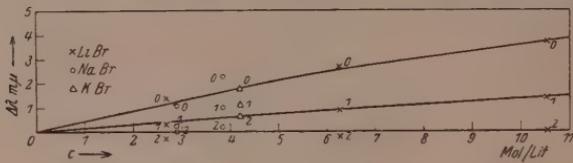


Fig. 7. Veränderung der Bromidbande mit der Konzentration.

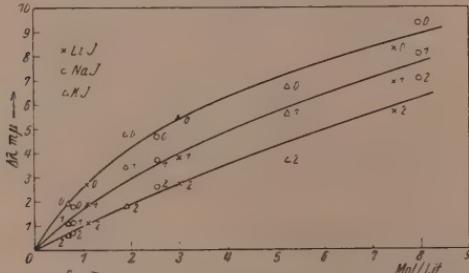


Fig. 8. Veränderung der Jodidbande mit der Konzentration.

2. Die Grösse der Verschiebung ist innerhalb der Fehlergrenzen angenähert proportional der Konzentration. Sie erreicht maximal einen Wert von  $5 \text{ m}\mu$  (bei  $\text{LiCl}$ ,  $c = 10.84 \text{ mol.}$ ).

1) Aus der Ultraviolettsverschiebung des relativ kleinen Stücks der Chloridabsorptionskurve kann man natürlich nicht mit Sicherheit auf eine Ultraviolettsverschiebung des Maximums schliessen. Es könnte sich auch nur um eine Verschmälerung der Bande handeln. Jedoch ist eine Verschmälerung einer Bande mit steigender Konzentration bei einem einfachen Ion aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich und noch niemals beobachtet worden.

3. Über einen individuellen Einfluss der Kationen lässt sich nichts Sicherer sagen; die Werte für die verschiedenen Chloride passen sich gleich gut der graphisch interpolierten Geraden an<sup>1)</sup>.

Im Gegensatz zu den Chloriden zeigen die Bromide und die Jodide, wie aus Fig. 7 bzw. 8 (und Tabelle 5 bzw. 6) und aus den Fig. 1 bis 4 zu ersehen ist,

1. im unteren Teil der Absorptionskurven eine Verschiebung nach längeren Wellen bei steigender Konzentration. Bei den Bromiden ist die Verschiebung gering, bei den Jodiden ganz erheblich stärker [für  $\log k = 0$  bei  $LiBr c = 10 \cdot 5$  mol.,  $\Delta\lambda = +3 \cdot 5 \text{ m}\mu$ , dagegen bei  $NaJ$  (8 mol.)  $\Delta\lambda = \text{etwa } 9 \text{ m}\mu$ ].

2. Die Absorptionskurven werden nicht wie bei den Chloriden parallel verschoben, konvergieren vielmehr mit steigenden Absorptionskoeffizienten und münden schliesslich ineinander ein [bei den Jodiden bei  $\log k \approx 3 \cdot 5$ , bei den Bromiden schon bei  $\log k \approx 2^2)$ ]. Es ist stets  $\Delta\lambda$  bei  $\log k = 2 <$  als bei  $\log k = 1 <$  als bei  $\log k = 0$ . Der Effekt besteht also nur in einer Verbreiterung der Bande. Die Konvergenz der Absorptionskurven bei steigendem  $\log k$  kommt bei den Jodiden — in geringerem Masse auch bei den Bromiden — in der starken Abstufung der Funktionen: Verschiebung — Konzentration bei verschiedenem  $\log k$  zum Ausdruck, wodurch die Fig. 7 und 8 im Gegensatz zur Fig. 6 ein fächerförmiges Aussehen erhalten.

3. Aus Fig. 8 ersieht man für die Jodide — und weniger deutlich aus Fig. 7 für die Bromide —, dass die Verschiebung für einen bestimmten Wert von  $\log k$  hier nicht wie bei den Chloriden angenähert proportional der Konzentration ist, sondern dass  $\frac{d\Delta\lambda}{dc}$  (die Neigung der Verbindungskurven für gleiche  $\log k$ ) mit steigendem  $c$  deutlich kleiner wird.

4. Bei den Veränderungen der Absorptionskurve der Bromide und der Jodide mit der Konzentration lässt sich kein spezifischer Einfluss der Kationen erkennen.

<sup>1)</sup> Eine Abnahme des Effekts von  $LiCl$  bis  $CsCl$  findet sich in Fig. 6 ange-deutet insofern, als sich die Punkte für  $LiCl$  und der benachbarten Chloride im Mittel mehr auf der unteren Seite der interpolierten Geraden, die Punkte für  $CsCl$  und seiner Nachbarn mehr auf der rechten Seite befinden; jedoch liegen die Unterschiede zu dicht an der Fehlergrenze, um als sicher angesehen zu werden.

<sup>2)</sup> Etwasige kleine Verschiebungen für  $\log k > 3 \cdot 5$  bzw.  $> 2$  nach der einen oder der anderen Seite liegen innerhalb der Fehlergrenzen der vorliegenden Messungen.

Um zu erfahren, ob die Jodidbande ausser der starken Verbreiterung etwa auch eine Ultraviolettschiebung bei steigender Konzentration analog der Chloridbande erfährt, ferner, ob vielleicht die Stärke der Gesamtabsorption einer Änderung unterliegt, war es vor allem wichtig festzustellen, wie sich das Maximum bei  $226 \text{ m}\mu$  beim Übergang zu konzentrierteren Lösungen verhält.

Mit der dünnsten der in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Mikroküvetten von einer Schichtdicke von  $d = 0.0001 \text{ cm}$  kann man das Jodidmaximum ( $\log k = 4.1$ ) bei einer Höchstkonzentration von etwa 1.5 Mol/Liter gerade noch der Messung zugänglich machen. Bei dieser Konzentration war eine Veränderung des Maximums nicht nachweisbar [vgl. SCHEIBE<sup>2)</sup>]. Um aber auch bei den nahezu gesättigten Lösungen (bis 8 mol.) wenigstens die spektrale Lage und die ungefähre Form des Maximums zu gewinnen, wurden die dazu nötigen noch fünf- bis zehnmal kleineren Schichtdicken auf folgende einfache Art erzeugt: Durch Einlage von kleinen Papierringen in die Fassung der Mikroküvette wurde eine derartige Druckverteilung erreicht, dass beim Anziehen der Schrauben die beiden Teile der 1- $\mu$ -Mikroküvette etwas nach innen durchgebogen wurden, so dass der zentrale Teil der Schichtdicke zwischen  $1 \mu$  und Null beliebig variiert werden konnte. Durch Serienaufnahmen konnte je ein Stück der Absorptionskurve, das das Maximum umfasste, gewonnen werden. Da die Dicke der ganz dünnen Absorptionsschichten nicht bekannt war, wurden die mit ihrer Hilfe gemessenen Kurvenstücke an die bereits mit den Schichtdicken 1 und  $2 \mu$  bei der gleichen Konzentration gemessenen unteren Teile der Absorptionskurven ebenso angesetzt, wie es in der früheren Arbeit<sup>3)</sup> für die mit den Schichtdicken 1 und  $2 \mu$  erhaltenen Kurvenstücke beschrieben wurde.

Derartige Messungen wurden ausgeführt bei:

$$\begin{array}{ll} LiJ, & c = 7.465 \text{ mol., siehe Fig. 1,} \\ NaJ, & c = 7.970 \dots , \dots , \dots , 2, \\ KJ, & c = 5.235 \dots , \dots , \dots , 3. \end{array}$$

Es zeigte sich nun, dass auch bei den grössten Konzentrationen die spektrale Lage des Maximums unverändert bleibt.

Nach der Lage der Kurven hat es den Anschein, dass das Jodidmaximum in den konzentrierten Lösungen beträchtlich erniedrigt (oder besser verflacht) wird (z. B. um etwa 30% in  $k$  bei  $LiCl$ , 7.5 m). Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Inhomogenität der Schichtdicke, die infolge der Durchbiegung der Quarzteile der Küvette auftritt, eine Verflachung des Maximums vortäuschen muss, die, wie eine Überschlagsrechnung zeigte<sup>4)</sup>, unter den vorliegenden Bedingungen 10%

<sup>1)</sup> Vgl. I, S. 8. <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. <sup>3)</sup> Vgl. I, S. 15.

<sup>4)</sup> Die Extinktion in einer nicht planparallelen Schicht ist äquivalent derjenigen eines Lichtstrahls, von dem ein Teil durch eine absorbierende Schicht von einer

in  $k$  ausmachen kann. Hierzu kommt noch die Fehlergrenze der Methode (etwa 5%) und schliesslich noch 10% Fehler infolge von zweimaligem Ansetzen von Kurvenstücken<sup>1)</sup>. Für diese Maxima ist also eine obere Fehlergrenze von etwa 25% in Rechnung zu setzen, so dass es nicht sicher feststeht, dass ihre Erniedrigung reell ist.

**d) Veränderung der Absorption der Jodide (und der Bromide)  
in konzentrierten Alkalichloridlösungen.**

Die verschiedenartigen Veränderungen der Absorptionskurven bei Konzentrationsänderungen der Bromide und Jodide einerseits und der Chloride andererseits veranlasste uns, die Lage der Banden von Jodid (bzw. Bromid) zu untersuchen, das in geringer Menge in konzentrierter Alkalichloridlösung gelöst war; nachdem ein etwaiger Einfluss der Kationen nicht sicher nachweisbar war, lag nählich die Vermutung nahe, dass das andersartige Verhalten der reinen Chloridlösungen auf einen gegenseitigen Einfluss der Chlorionen selbst zurückzuführen sei. Für diese Auffassung sprachen auch die Befunde von SCHEIBE<sup>2)</sup> über die Ultraviolettschiebung der Bande des *KJ* in konzentrierter  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösung.

Die für die Mischlösungen (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 3) erhaltenen Kurven sind in den Fig. 1, 2 und 3 eingezeichnet. Die Lagen der Maxima und die Verschiebungen gegen die entsprechende Bande der reinen, verdünnten Lösung sind in Tabelle 7 zusammengestellt und die  $\Delta\lambda$  in Fig. 9 als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen. Die Unsicherheit in der Bestimmung der spektralen Lage des Jodidmaximums beträgt  $0.4 m\mu$  [also etwas mehr als bei den schärferen Maxima der Komplexsalzlösungen der früheren Arbeit<sup>3)</sup>].

Aus der Tabelle und aus den oben genannten Figuren ist folgendes zu ersehen:

---

Schichtdicke  $d_1$ , und der andere Teil gleichzeitig durch eine solche mit gleichem  $k$ , aber von einer Schichtdicke  $d_2 \neq d_1$  dringt, wonach schliesslich beide Teile wieder vereinigt werden. Bei Abschätzung der Durchbiegung der Quarzplättchen und des Querschnitts des wirksamen Lichtstrahls kann man mit dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz den resultierenden scheinbaren Extinktionskoeffizienten  $k'$ , den man misst, als Funktion der wirklichen Extinktionskoeffizienten  $k$  berechnen, und in gleicher Weise irgendein Verhältnis  $\frac{k'_1}{k''_2}$  als Funktion von  $k_1$  und  $k_2$ , das für die scheinbare Erniedrigung massgebend ist. (Näheres siehe in der Dissertation von W. MENSCHICK, München. 1930.)

<sup>1)</sup> Vgl. I, S. 15.      <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926.

<sup>3)</sup> Vgl. I, S. 25, Anm. 1.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Mischlösung	$\lambda_{\max}$	Verschiebung gegen 225.8 m $\mu$
0.896 mol. $LiJ$ + 6.502 mol. $LiCl$	221.3 m $\mu$	- 4.5 m $\mu$
0.001542 mol. $LiJ$ + 6.503 " $LiCl$	223.7 m $\mu$	- 2.1 m $\mu$
0.00868 mol. $LiJ$ + 3.540 " $LiCl$	223.2 m $\mu$	- 2.6 m $\mu$
0.00535 mol. $NaJ$ + 4.758 " $NaCl$	223.4 m $\mu$	- 2.4 m $\mu$
0.00744 mol. $KJ$ + 3.547 " $KCl$	—	~ - 1.3 m $\mu$
0.806 mol. $NaBr$ + 4.268 " $NaCl$	—	—

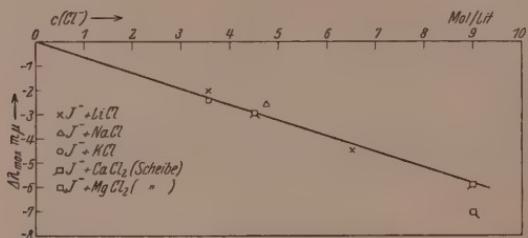


Fig. 9. Verschiebung des Jodidmaximums durch zugesetzte Chloride.

1. In der konzentrierten Chloridlösung erfährt die Absorptionskurve der Jodide und Bromide, in gleicher Weise wie die Absorptionskurve der Chloride selbst, eine Parallelverschiebung nach kürzeren Wellen, welche die Gestalt der Kurven nahezu ungeändert lässt. Die stärkste Abweichung von der Form der Jodidbande in der verdünnten reinen Lösung wurde bei Zusatz von 6 mol.  $LiCl$  zu 0.001 mol. bzw. 0.9 mol.  $LiJ$ -Lösung beobachtet und bestand für beide Mischlösungen übereinstimmend (Fig. 1) in einer Verbreiterung, wie sie schätzungsweise einer 2.5 mol.  $LiJ$ -Lösung entsprechen würde. Die Verschiebung ist beim Jodid grösser als beim Bromid; sie beträgt beim Bromid ungefähr eben so viel, als die Verschiebung der Chloridbande in konzentrierter Chloridlösung bei der entsprechenden Konzentration (vgl. in Tabelle 7  $NaJ-NaCl$  mit  $NaBr-NaCl$ ), beim Jodid dagegen ungefähr doppelt so viel (vgl. Fig. 6 und 9).

2. Die Verschiebung des Jodidmaximums ist ungefähr proportional der Konzentration des zugesetzten Chlorids [vgl. in Tabelle 7  $LiJ-LiCl$  (3.5 mol.) mit  $LiJ-LiCl$  (6.5 mol.)] — wieder ganz analog dem Verhalten der reinen Chloridlösung —, dagegen unabhängig von der Konzentration des Jodids, wenn der Überschuss an Chlorid gross genug ist.

3. Über einen spezifischen Einfluss der Kationen lässt sich offenbar auch hier nichts aussagen: Die Punkte in der Fig. 9 passen sich gleich gut für die verschiedenen Alkalichloride der extrapolierten Geraden an; anscheinend gilt dies auch für die Verschiebungen in konzentrierten Erdalkalihalogenidlösungen; denn auch die Punkte in Fig. 9, welche den Verschiebungen in konzentrierten  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösungen [von SCHEIBE<sup>1)</sup> bestimmt] entsprechen, fallen nicht heraus. Aus den beim Wechsel der Kationen auftretenden gegenseitigen Abweichungen kann keine einfache Gesetzmässigkeit abgeleitet werden, um so weniger, als diese Schwankungen nahe an der Fehlergrenze liegen.

4. Die Höhe der Bande erfährt keine merkliche Änderung. Allerdings muss erwähnt werden, dass unsere Methode für die Feststellung einer Erniedrigung oder Erhöhung eines Maximums bei weitem nicht so empfindlich ist, wie für die Feststellung einer Verschiebung (vgl. auch das nächste Kapitel).

## VI. Schlussfolgerungen.

### a) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

Die Untersuchung der schwachen Absorptionsbanden der Alkalihalogenide im näheren Ultraviolett, die von verschiedenen Autoren (vgl. Tabelle 2, S. 442) gefunden wurden, zeigt, dass diese Banden keineswegs den reinen Alkalihalogeniden angehören. Teils wurde die Abwesenheit selektiver Absorption nach sorgfältiger Reinigung direkt nachgewiesen [für  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $KBr$  und  $NaJ$  durch HANTZSCH<sup>2)</sup>], für  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NaBr$  und  $NaJ$  im voranstehenden Abschnitt dieser Arbeit], teils wurde eine Verunreinigung als Träger der selektiven Absorption sicher festgestellt ( $J^-_3$ -Bande bei  $357\text{ m}\mu$  bei  $LiJ$  und bei den anderen nicht ganz unter Luftabschluss hergestellten Jodiden, vgl. Tabelle 2) oder doch sehr wahrscheinlich gemacht (Absorptionsbande bei  $270\text{ m}\mu$ , vgl. voranstehenden Abschnitt: Versuche mit Vaseline). Bei den übrigen Alkalihalogeniden weisen die stark voneinander abweichenden Befunde der verschiedenen Autoren über Absorptionsmaxima<sup>3)</sup> ( $RbCl$ :  $260\text{ m}\mu$

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. <sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926. Siehe auch G. F. HÜTTIG und H. KÜENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928. <sup>3)</sup> Nur beim  $LiBr$  stimmt das eine ( $300\text{ m}\mu$ ) der beiden von HÜTTIG und KELLER gefundenen Maxima mit dem hier festgestellten ( $302\text{ m}\mu$ ) angenähert überein, während das andere nicht bestätigt werden konnte.

nach BRANNIGAN und MACBETH und  $CsCl$ :  $295 \text{ m}\mu$  nach MÜLLER gegenüber  $272$  bzw.  $273 \text{ m}\mu$  nach unseren Messungen, vgl. S. 450;  $NaJ$ :  $315 \text{ m}\mu$  und  $RbJ$ :  $325 \text{ m}\mu$  nach MÜLLER gegenüber  $356$  bzw.  $355 \text{ m}\mu$  nach BRANNIGAN und MACBETH), sowie die durchwegs sehr geringe Höhe dieser Banden zweifellos darauf hin, dass es sich auch hier um Verunreinigungen handelt.

Es sind also keinerlei Anzeichen dafür vorhanden, dass diese Banden den Halogenionen selbst angehören oder durch irgendwelche Assoziationsprodukte der Alkali-halogenide in Lösung verursacht werden.

#### b) Die Veränderungen der Absorptionskurven bei Konzentrationsänderungen und bei Gegenwart von Chlorionen.

Die charakteristischen Unterschiede zwischen reinen Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide, welche die Veränderungen der Absorptionsbanden mit steigender Konzentration aufweisen, wirken sich in zwei verschiedenen Effekten aus: 1. in einer Verbreiterung der Bande, die bei den Jodiden sehr stark, bei den Bromiden schwächer und bei den Chloriden im gemessenen Bereich nicht mehr erkennbar ist, 2. in einer Ultraviolettschiebung, die umgekehrt bei den Chloriden im gemessenen Bereich so gross ist, dass man sie auch für die oberen Teile der Absorptionskurven und auch für das Maximum erwarten muss, wenn man nicht eine sehr unwahrscheinliche Verschmälerung der ohnedies sehr steilen Chloridbande mit steigender Konzentration annehmen will, während die reinen Jodide bei Steigerung der Konzentration bis zur Sättigung überhaupt keine Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigen. Die Bromide nehmen möglicherweise auch hier wie bei der Verbreiterung eine Mittelstellung ein, doch ist in dieser Richtung, auch hinsichtlich der Chloride, eine Vervollständigung des Bildes durch Ausdehnung der Messungen ins SCHUMANN-Gebiet erforderlich.

In konzentrierten Chloridlösungen findet eine Ultraviolettschiebung nicht nur der Bande der Chlorionen, sondern auch der Bande von in geringer Menge zugegebenen Brom- bzw. Jodionen statt.

Die Tatsache, dass bei dieser Verschiebung die ursprüngliche Form und Höhe der Jodidbande erhalten bleibt, weist darauf hin, dass die Verschiebung nicht auf ein Gleichgewicht zwischen freien

Ionen und bestimmten Assoziationsprodukten der Anionen und Kationen zurückzuführen ist, etwa in der Art, dass den Assoziationsprodukten ähnliche, aber bei kürzeren Wellen liegende Banden wie den Jodionen zugehören; denn dann müssten alle zwischen den Extremkurven liegenden Kurven als Verschmelzungen der ersteren erscheinen, und es ist anzunehmen, dass hierdurch Form- und Höheänderungen auftreten würden. Derartige Erscheinungen sind deutlich zu erkennen an den Absorptionskurven von  $HNO_3$  von verschiedener Konzentration, wo man ein Gleichgewicht von verschiedenen Formen annehmen muss<sup>1)</sup>, und ebenso an den Absorptionskurven von  $CdJ_2$ -Lösungen in Alkohol bei verschiedener Konzentration<sup>2)</sup>. Weiterhin wäre auch ein systematischer Einfluss des Kations auf den Verschiebungseffekt zu erwarten, wie ihn v. HALBAN und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> bei der Absorptionskurve von Nitratlösungen festgestellt haben. Ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die Verschiebung und auf die Verbreiterung der Banden wurde aber bei den Alkalihalogeniden in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen.

Als Ursache für das Zustandekommen einer Verbreiterung einer Halogenionenbande kommt in erster Linie eine Erhöhung der Dämpfung bei grösseren Konzentrationen in Betracht, wie sie in Gasen, namentlich bei Erhöhung des Druckes (des eigenen oder eines zugesetzten indifferenten Gases) als erhöhte Stossdämpfung auftritt<sup>3)</sup>, oder wie sie in Kristallen bei Erhöhung der Temperatur infolge von vergrösserten Schwingungsamplituden der Ionen, also durch gleichzeitige Verkleinerung des Minimalabstands und Vergrösserung des Maximalabstands zwischen den Ionen hervorgerufen wird<sup>4)</sup>.

Eine Deutung der Verschiebung der Absorptionsbanden, wie sie bei den Chloriden, vielleicht auch bei den Bromiden auftritt, stösst noch auf grosse Schwierigkeiten. Mit erheblicher Wahrscheinlichkeit lässt sich nur soviel sagen, dass der Grund in einer Veränderung der Abspaltungsarbeit des für die Absorptionsbande verantwortlichen Valenzelektrons infolge der Änderung des Kraftfeldes

<sup>1)</sup> H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. H. v. HALBAN, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928. Siehe auch K. SCHÄFER, Z. wiss. Phot. **17**, 193. 1918. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 941. 1925. <sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. <sup>3)</sup> Siehe z. B. CHR. FÜCHTBÄUER und G. JOOS, Physikal. Z. **23**, 73. 1922. <sup>4)</sup> K. F. HERZFELD, Physikal. Z. **22**, 544. 1921.

innerhalb der Umgebung (also hier der Lösung) zu suchen ist<sup>1)</sup>. In diesem Sinne wurden von FAJANS und FRANKENBURGER<sup>2)</sup> die Unterschiede in der spektralen Empfindlichkeit von Silberhalogeniden deutet, an denen einerseits Silberionen, andererseits Halogenionen adsorbiert sind. Ferner haben diesen Gedanken HERZFELD und WOLF<sup>3)</sup>, FRANCK und SCHEIBE<sup>4)</sup>, HILSCH und POHL<sup>5)</sup> mit Erfolg zur Erklärung der Lage von Absorptionsbanden in Lösungen und in Kristallen herangezogen. R. HILSCH und R. W. POHL<sup>5)</sup> haben in gleicher Weise, wie wir bei Mischlösungen, auch bei Mischkristallen von Alkalijodid in -chlorid eine Ultraviolettverschiebung der Jodidbande festgestellt.

### c) Zusammenhang mit der Refraktion.

In der Einleitung wurde schon auf die Beziehungen hingewiesen, die zwischen der Refraktion und der Absorption des Lichts bestehen [siehe auch bei SCHEIBE<sup>6)</sup>]. Sie sind im wesentlichen enthalten in der klassischen Dispersionsformel, deren Gültigkeit — von einigen Umdeutungen abgesehen — auch unter den andersartigen Voraussetzungen der Quantentheorie erhalten bleibt:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = R = \frac{N_L e^2}{3 \pi m} \sum_i \frac{p_i}{v_{0i}^2 - v^2};$$

$R$  = Molrefraktion,  $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl,  $e$  bzw.  $m$  = Ladung bzw. Masse eines Elektrons,  $v_{0i}$  = Frequenz (Zahl der Schwingungen pro Sekunde) der Eigenschwingung der Elektronen von der Gattung  $i$ ,  $v$  = Frequenz des einfallenden Lichts,  $p_i$  = Zahl der Dispersionelektronen der Gattung  $i$  pro Molekül (nach der Quantentheorie ein Mass für die Übergangswahrscheinlichkeit).

Sowohl einem kleinen  $v_{0i}$ , d. h. einer lockeren Bindung und erheblichen Deformierbarkeit als auch einem hohen Wert von  $p_i$  entspricht demnach ein hoher Betrag der Molrefraktion. Die von FAJANS und

---

<sup>1)</sup> Hierauf dürften auch die Unterschiede in der Lage der ersten ultravioletten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide in Kristallen [vgl. R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik, **59**, 812. 1930] einerseits und in wässrigen Lösungen andererseits zurückzuführen sein. <sup>2)</sup> K. FAJANS, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Ch. **105**, 273. 1923. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Ch. **105**, 329. 1923. <sup>3)</sup> K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik **78**, 52. 1925. K. L. WOLF, in H. GEIGER und K. SCHEEL, Handbuch der Physik. Bd. XX, S. 630. <sup>4)</sup> J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 22. 1928. <sup>5)</sup> R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57**, 145. 1929. <sup>6)</sup> G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1332. 1926.

Mitarbeitern<sup>1)</sup> beobachteten Änderungen der Refraktion bei steigenden Konzentrationen müssten sich also zurückführen lassen auf entsprechende Änderungen von  $\nu_0$ , d. h. der spektralen Lage des Absorptionsmaximums oder auf Änderungen von  $p_i$ , die sich in Änderungen der Höhe und der Breite der Absorptionsbande auswirken sollten.

Nun bestehen im Falle der Refraktion die Effekte bei den Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden in einer Verminderung der Refraktion mit steigender Konzentration, deren Stärke im grossen und ganzen zunimmt, in der obigen Reihenfolge der Anionen und bei Variation der Kationen von *Cs* zu *Li*. Wollte man nun diese Effekte allein auf das von uns beobachtete Verhalten der spektralen Lage des Absorptionsmaximums zurückführen, so würde man auf Widersprüche mit der Dispersionsformel stossen.

Denn bei den Jodiden haben wir ja in dieser Hinsicht überhaupt keine Änderung feststellen können, d. h. eine etwaige Veränderung für eine 8 norm. *NaJ*-Lösung gegenüber einer unendlich verdünnten Lösung kann höchstens  $0\cdot4 \text{ m}\mu$  betragen, was nach der Dispersionsformel einer maximalen Änderung der Refraktion  $0\cdot75\%$  entsprechen würde, während die für eine gleich konzentrierte *NaJ*-Lösung von GEFFCKEN<sup>2)</sup> tatsächlich gefundene Änderung  $12\cdot5\%$  beträgt.

Bei den Chloriden entspricht andererseits einer vermutlichen Verschiebung des Maximums für eine 10·8 norm. *LiCl*-Lösung um  $4\cdot5 \text{ m}\mu$  nach Ultraviolett (vgl. Tabelle 4, S. 454) eine Erniedrigung der Refraktion um  $5\cdot2\%$ , während tatsächlich KOHNER<sup>3)</sup> für eine gleich konzentrierte *LiCl*-Lösung eine Verminderung der Refraktion um  $17\cdot7\%$  beobachtet hat.

Keinesfalls lässt sich weiterhin der bei der Refraktion festgestellte Einfluss der Kationen (vgl. die Einleitung) auf die von uns gefundenen Verschiebungen zurückführen.

Was schliesslich die Verbreiterung der Jodid- und Bromidbande mit steigender Konzentration anbelangt, so müsste sie zu einer kleinen Erhöhung der Refraktion um etwa  $2\%$  für die konzentrierteste Jodidlösung führen.

Es bleiben somit zwei Möglichkeiten übrig:

1. ist zu berücksichtigen, dass die gemessene erste ultraviolette Absorptionsbande nur für einen Teil der Refrak-

<sup>1)</sup> Loc. cit. (auf S. 439).    <sup>2)</sup> W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929.

<sup>3)</sup> H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928.

tion verantwortlich ist. Zum endgültigen Vergleich von Refraktions- und Absorptionsmessungen ist daher noch die Ausdehnung der Absorptionsmessungen auf einen weit grösseren Spektralbereich erforderlich;

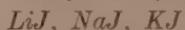
2. kann es sich bei der Änderung der Refraktion auch um die Folge einer Änderung der Bandenhöhe, also der Grösse  $p_i$  handeln. Leider ist unsere Methode für die Entscheidung dieser Frage zu ungenau<sup>1)</sup>; denn bei der Bestimmung der Höhe des Maximums in konzentrierten Lösungen müssen wir eine allzu grosse Fehlergrenze von mehr als 15% mit in Kauf nehmen (vgl. die Ausführungen auf S. 458), welche einen ebenso grossen Fehler für die daraus nach der Dispersionsformel zu berechnenden Änderungen in der Molrefraktion bedingt.

Es ist daher auch durchaus möglich, dass der individuelle Einfluss der Kationen auf den Gang der Refraktion mit steigender Konzentration sich in der Extinktionskurve in einer kleinen spezifischen Erniedrigung oder Erhöhung des Bandenmaximums auswirkt, die innerhalb der Fehlergrenze unserer Methode liegt, während ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die spektrale Verschiebung und auf die Verbreiterung ja mit der Methode hätte festgestellt werden müssen.

Auf jeden Fall ist es sehr bemerkenswert, dass sich der Einfluss der Chlorionen auf die Absorption der gleich geladenen Jod- (bzw. Brom-)Ionen trotz der zwischen ihnen herrschenden Abstossung stärker bemerkbar macht, als ein etwa vorhandener Einfluss der Kationen. Es sind deshalb im hiesigen Laboratorium auch refraktometrische Messungen an Lösungen gemischter Elektrolyte in Aussicht genommen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Absorptionskurven wässriger Lösungen der sorgfältig gereinigten Alkalihalogenide:



bei verschiedenen Konzentrationen von der Sättigung bis zu starker Verdünnung im Ultraviolet bis zu  $200 \text{ m}\mu$  gemessen, ferner die Absorptionskurven von einigen Jodidlösungen (und von  $NaBr$ ) bei Gegenwart von Chlorid in grosser Konzentration.

1) Eine Ausmessung der Erhöhung oder Erniedrigung der Maxima mit einer hierfür geeigneteren photoelektrischen Methode ist geplant.

2. Die von verschiedenen Autoren gefundenen kleinen Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett  $> 250 \text{ m}\mu$ , deren Höhe nur etwa  $\frac{1}{100\,000}$  der Höhe der grossen Banden im entfernten Ultraviolett beträgt, röhren von Spuren von Verunreinigungen her; auf den älteren Befunden füssende theoretische Betrachtungen entbehren daher einer genügenden experimentellen Grundlage.

3. Mit steigender Konzentration erfolgt eine der Konzentration proportionale Ultraviolettverschiebung der Chloridbande, eine schwache Verbreiterung — also eine scheinbare Rotverschiebung des langwelligen Astes — der Bromidbande an ihrem Fuss, sowie eine starke, der Konzentration nicht proportionale Verbreiterung der Jodidbande. Das Maximum der letzteren wird bis zu den grössten Konzentrationen nicht verschoben.

4. Bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorionen wird die Jodidbande (und auch die Bromidbande) proportional der Chlorionenkonzentration nach Ultraviolett verschoben.

5. Die Kationen haben auf die spektrale Lage und auf die Verschiebung der Banden keinen merklichen spezifischen Einfluss.

---

Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, der die vorliegende Untersuchung angeregt hat, für das ihrer Durchführung freundlichst entgegengebrachte Interesse.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch die Überlassung von Apparaten und die Zuwendung von Mitteln die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie AG., Abt. Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. EGGERT, für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

---

## Zur Struktur der *B*-Cellulose.

Von

**J. Eggert und F. Luft.**

(Aus dem Wissenschaftlichen Zentral-Laboratorium der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie AG., Agfa.)

(Eingegangen am 11. 3. 30.)

Die *B*-Cellulose zeigt im gequollenen Zustand das Bild eines amorphen Körpers, getrocknet gibt sie das Diagramm der Cellulose. Beim Trocknen eines deformierten gequollenen Präparats entsteht eine Orientierung, und zwar stellt sich — mehr oder weniger leicht und vollkommen — die Ebene (1 0 1) in die verschieden gewählten Dehnungsrichtungen ein.

Das Erscheinen der Mitteilungen der Herren MARK und v. SUSICH<sup>1)</sup>, Über den Bau des kristallinen Anteils der Cellulose. III<sup>(1)</sup>) veranlasst uns, über einige unabhängig hiervon ausgeführte Strukturuntersuchungen an *B*-Cellulose zu berichten. Von den zwei vorliegenden Präparaten<sup>2)</sup>, die uns Herr Prof. ERICH SCHMIDT, München, liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, zeigte das eine (I) eine lamellare horizontale Schichtung; die einzelnen Lamellen liessen sich verhältnismässig leicht voneinander trennen. Innerhalb der Lamellarebene war eine mit blossem Auge schwach sichtbare Vorzugsrichtung vorhanden. Ein zweites Präparat (II) zeigte diese lamellare Struktur nicht; aus diesem anscheinend vollständig homogen gebildeten Präparat liessen sich leicht Fäden abziehen.

Die Präparate wurden unter Wasser oder Alkohol aufbewahrt und zeigten im feuchten Zustand ein gallertartiges Aussehen. Beim Trocknen wurde ein durchscheinendes farbloses Produkt erhalten, das jedoch unter Wasser oder Alkohol nicht wieder aufquoll.

Wir stellten uns aus einem Block von Präparat I durch Abheben bzw. Ausbohren (mit einem Korkbohrer) Fäden bzw. Zylinder her, die die Beschaffenheit der Substanz in drei aufeinander senkrecht stehenden

---

1) Z. physikal. Ch. (B) 4, 431. 1929. 2) Zur Herkunft der Präparate teilen uns die Herren Professoren E. SCHMIDT und H. SCHNEGG folgendes mit: Die *B*-Cellulose wird aus Rohrzucker mit Hilfe des Bakterium xylinum dargestellt. Das so erhaltenne Rohprodukt wird durch zweimalige Einwirkung von  $1\frac{1}{2}$  norm. wässriger Chlordioxydlösung und 2%igem Natriumsulfit gereinigt (vgl. E. SCHMIDT und G. MALYOTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1835. 1924). Der Unterschied zwischen Präparat I und II ist durch die Art des Wachstums bedingt.

den Richtungen zum Ausdruck bringen sollten, nämlich einmal in der angedeuteten Vorzugsrichtung innerhalb der Lamellarebene („längs“), zweitens senkrecht zu dieser Richtung innerhalb der Lamellarebene („quer“) und drittens senkrecht zur Lamellarebene („tief“). Von Präparat II untersuchten wir einen abgezogenen Faden („längs“) und einen in senkrechter Richtung hierzu ausgebohrten Zylinder („tief“). (Wir begnügten uns hierbei aus den oben erwähnten Gründen mit einer Bohrrichtung.) Die erhaltenen Präparate wurden schliesslich noch sämtlich in feuchtem Zustand im Richtung ihrer jeweiligen Längsachse durch Dehnen und Walzen deformiert. Die Durchstrahlung erfolgte senkrecht zur Längsachse, im Fall I „längs“ und „quer“ speziell senkrecht zur Lamellarebene.

Die Identifizierung der Linien der Röntgendiagramme erfolgte durch den Vergleich der Messergebnisse, die Cellulose- bzw. *B*-Cellulosepräparate bei gleichzeitiger Aufnahme eines Aluminiumdrahtes geliefert hatten.

Die entsprechenden Aufnahmen der Präparate I und II waren qualitativ identisch, jedoch zeigten sich insofern Verschiedenheiten, als die Aufnahmen der Substanz I in kürzerer Zeit erhalten werden konnten und sich durch schärfere Linien auszeichnen. Wir begnügen uns daher im folgenden mit den Angaben von Präparat I.

Die feuchten Substanzen ergaben bei der Röntgenuntersuchung im unbeanspruchten und im gestreckten Zustand das Diagramm eines amorphen Körpers.

Dagegen zeigten alle trockenen Präparate (wie bei MARK und v. SUSICH) die Linien des Cellulosediagramms mehr oder weniger ausgeprägt (siehe unten). Die trockenen Präparate konnten durch nachträgliche Behandlung mit Wasser oder Alkohol nicht wieder in den amorphen Zustand übergeführt werden in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Tatsache, dass die einmal verhornten Produkte nicht wieder aufquellen.

Wurden die nicht deformierten und getrockneten Präparate „längs“ und „quer“ aufgenommen, so zeigte sich, dass die unten näher beschriebene Orientierung bereits schwach vorlag. Es ist anzunehmen, dass das Fädchen, das im Präparathalter eingespannt getrocknet wurde, infolge der beim Trocknungsprozess erfolgenden Volumenveränderung deformiert worden ist; dagegen zeigte das im feuchten Zustand nicht deformierte, aber unter gleichen Bedingungen getrocknete Präparat „tief“ noch keine ausgesprochene Orientierung.

Bei den in feuchtem Zustand gedehnten und dann getrockneten Präparaten „längs“ und „quer“ erhielten wir dagegen eine ausgeprägte Orientierung, und zwar in beiden Fällen praktisch das gleiche Bild, ein sehr schwaches Auftreten von (1 0 1) und äquatoriale Verstärkung von (1 0 1) und (0 0 2). Unsere Aufnahmearbeit dürfte hier identisch sein mit dem Fall „s“ von MARK und v. SUSICH. Die Ergebnisse sind dementsprechend hier die gleichen. Die Unabhängigkeit der Ausbildung einer bestimmten Orientierung von der Dehnungsrichtung — wodurch sich ja nur die beiden Präparate „längs“ und „quer“ unterscheiden — zeigt, dass sich die Mehrzahl der Teilchen bei der Dehnung innerhalb der Lamellarebene, vielleicht verschieden leicht, stets in die gewählte Dehnungsrichtung einstellt. Das Diagramm des gedehnten und getrockneten Präparats „tief“ lässt erkennen, dass sich die Teilchen in derselben Art zur Dehnungsrichtung einstellen, da wiederum die gleichen Schwächungen und Verstärkungen wie oben auftreten. Jedoch sind hierzu stärkere Verschiebungen und daher auch stärkere Deformationen erforderlich als für die Präparate „längs“ und „quer“; die bei der Trocknung auftretende Spannung z. B. ist offenbar noch zu gering, um eine ausgesprochene Orientierung zu bewirken (siehe oben).

Unsere Versuche zeigen somit, dass sich die Teilchen der getrockneten *B*-Cellulose bei Beanspruchung in irgendeiner beliebigen Richtung stets mehr oder weniger leicht und vollständig so einstellen, dass die gleiche Ebene die gleiche Lage zur Dehnungsrichtung besitzt; unsere Aufnahmen stehen mit der Annahme von MARK und v. SUSICH im Einklang, dass die Ebene (1 0 1) in die Dehnungsrichtung zu liegen kommt.

Die Ausbildung einer Kristallstruktur in getrocknetem Zustand weist darauf hin, dass diese bei dem feuchten Präparat bereits vorgebildet vorliegt und nur durch die Quellung verdeckt wird. Die Güte dieser Ausbildung ist, wie die Unterschiede zwischen Präparat I und II zeigen, abhängig von der Art des Wachstums. Präparat I enthält eine grössere Menge des (in trockenem Zustand) kristallinen Anteils und die Micelle dieses Produkts sind grösser als bei Präparat II. Dieser Unterschied kommt schon rein äusserlich darin zum Ausdruck, dass I eine lamellare Schichtung erkennen lässt. II dagegen völlig homogen erscheint.

# Zur Theorie der Kondensation und Adsorption.

Von

N. Semenoff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 30.)

Die Arbeit betrifft zunächst eine Theorie der kritischen Kondensations-temperatur, wobei die Vorstellung von „flachen“ (zweidimensionalen) gasförmiger und flüssiger Phasen in der adsorbierten Schicht zugrunde liegt. Es werden einige Schlussfolgerungen gebracht, welche mit der Adsorptionstheorie in Zusammenhang stehen.

Die Resultate von ADAMS<sup>1)</sup> über das Verhalten der monomolekularen Schichten der Fettsäuren auf der Oberfläche des Wassers haben gezeigt, dass diese Schichten dem „zweidimensionalen“ oder „flachen“ Gas ganz analog sind.

Dieses Gas übt einen bestimmten Druck  $\pi$  aus, der auf die Längeneinheit bezogen werden muss. Bei kleinen Oberflächenkonzentrationen befinden sich die adsorbierten Moleküle weit voneinander und es besteht zwischen dem Druck  $\pi$  und der vom Mol des adsorbierten Stoffes eingenommenen Fläche  $s$  die folgende Beziehung:  $\pi s = R T$ . Diese Beziehung stellt das zweidimensionale Analogon des BOYLE-CHARLESSCHEN Gesetzes für dreidimensionale Gase dar. Bei grösseren Konzentrationen fangen die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekülen zu wirken an und es bildet sich endlich ein kondensierter Film oder eine zweidimensionale Flüssigkeit. FRUMKIN<sup>2)</sup> hat zum ersten Male die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS auf die aus Lösungen durch eine flüssige Oberfläche adsorbierten Molekülen angewandt. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle vergrössert sich gesetzmässig mit Erhöhung der Konzentration der Lösung und bei einer bestimmten Konzentration bildete sich auf der Oberfläche „die flüssige zweidimensionale Phase“, die mit einer sprungweisen Erhöhung der Adsorption verbunden ist, was sich in einem scharfen Knick der Oberflächenspannungskurve äusserte.

Unser zweidimensionales Gas verhält sich also ähnlich wie ein gewöhnliches dreidimensionales Gas, und es muss sich daher der VAN DER WAALSSCHEN Gleichung fügen.

<sup>1)</sup> ADAMS, Pr. Roy. Soc. 1920–1928. <sup>2)</sup> FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 116, 466. 1925.

Was die Adsorption der Gase und Dämpfe durch feste Oberflächen betrifft, so hat seit langem die Meinung geherrscht, dass die adsorbierten Molekülen mit der Oberfläche fest verbunden und praktisch unbeweglich seien.

Durch die VOLMERSchen<sup>1)</sup> Versuche wurde diese Vorstellung zerstört und es erwies sich dabei, dass die durch die feste Oberfläche adsorbierten Moleküle sich längs der Oberfläche intensiv bewegen. Daraus folgt, dass auch hier die adsorbierte Schicht ein zweidimensionales Gas darstellt. VOLMER<sup>2)</sup> stellt für diese die Zustandsgleichung in der Form  $\pi(s-\beta) = RT$  auf. Diese Gleichung ist derjenigen von VAN DER WAALS analog; nur das Glied  $\frac{a}{v^2}$  fehlt, welches die Anziehung zwischen den Molekülen darstellt. Es ist aber unzweifelhaft, dass bei genügend grossen Konzentrationen diese Anziehungskräfte berücksichtigt werden müssen, und es wird dabei die allgemeine Zustandsgleichung der adsorbierten Phase die Gestalt der VAN DER WAALSSchen Gleichung haben.

Wir können also folgende Zustandsgleichung schreiben:

$$\left( \pi + \frac{a}{s^2} \right) (s - \beta) = RT.$$

Bei Vergrösserung von  $\pi$  können wir die „flache“ Flüssigkeitsbildung erreichen und die ganze adsorbierte Schicht wird dabei in zwei Phasen — in eine flache Flüssigkeit und in einen „flachen“ gesättigten Dampf zerspalten<sup>3)</sup>.

In erster Annäherung wird der Druck dieses gesättigten „flachen“ Dampfes durch folgende Formel bestimmt:

$$\pi = a e^{-\frac{\Delta}{RT}}, \quad (1)$$

wo  $a$  eine gewisse Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\Delta$  die „flache“ molare Verdampfungswärme bedeuten.

Die „flache“ Flüssigkeit wird sich um so leichter bilden, je grösser die zwischen den Molekülen herrschenden Anziehungskräfte sind. Diese Kräfte sind bei den Metallatomen besonders gross und darum können

<sup>1)</sup> VOLMER, Z. physikal. Ch. **119**, 56. 1926.      <sup>2)</sup> VOLMER, Z. physikal. Ch. **115**, 203. 1925.

<sup>3)</sup> In seinem Buch über Gassadsorption stellt HÜCKEL auch die Frage nach der Möglichkeit einer „flachen“ flüssigen Phase. Er behauptet aber, dass diese Erscheinung experimentell niemals beobachtet wurde und gibt dafür gewisse Erklärungen, welche den von mir am Ende dieses Artikels gegebenen analog sind. Wie aus dem Weiteren zu ersehen ist, ist die HÜCKELSche Behauptung im allgemeinen unrichtig.

wir erwarten, dass die Bildung der „flachen“ flüssigen Phase gerade bei Adsorption der Metalldämpfe besonders leicht stattfindet. In der Tat erhalten wir in diesen Fällen die Bildung der „flachen“ Flüssigkeit, und das zeigt sich in der Erscheinung, welche von WOOD<sup>1)</sup> und KNUDSEN<sup>2)</sup> entdeckt und die kritische Temperatur der Kondensation genannt wurde. Wie bekannt, besteht diese Erscheinung darin, dass ein Metalldampfstrom beim Zusammentreffen mit einer abgekühlten Oberfläche gar nicht kondensiert wird, wenn die Temperatur der Oberfläche höher als ein gewisses  $T_w$  ist; jedes Moleköl wird dabei von der Oberfläche reflektiert. Wenn aber die Temperatur der Oberfläche niedriger als  $T_w$  ist, so wird keine auf die Oberfläche fallende Moleköl reflektiert; sie klebt gleichsam an der Stelle der Oberfläche, auf welche sie trifft und die vollständige Kondensation des Metalldampfes geht in Form einer dicken und gleichmässigen Schicht vor sich. Wir verzeichnen zwei merkwürdige Tatsachen:

1. Der gesättigte Dampfdruck bei der Temperatur  $T_w$  ist um das Vielfache kleiner als der Druck im Metallstrom; daraus folgt, dass die Kondensation erst bei sehr grossen Übersättigungen möglich wird.

2. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur geschieht der Übergang von der vollständigen Reflexion der Molekülen zum vollständigen Haften merkwürdig scharf.

Wir haben eine ganz bestimmte kritische Temperatur  $T_w$ . Diese Tatsache wurde durch die Versuche von CHARITON und von mir<sup>3)</sup> besonders klar bewiesen. Legt man einen erhitzten mit Cadmium bedeckten Platindraht gegenüber einen Kupferstreifen längs dessen ein Temperaturgefälle erzeugt wird, so erhält man eine sehr scharfe Grenze zwischen dem oberen, ganz sauberen Teil des Streifens und dem unteren, der mit einer dicken glänzenden Schicht des kondensierten Cadmiums bedeckt ist.

Es folgt weiter aus diesen Versuchen, dass die kritische Temperatur  $T_w$  keine bestimmte Konstante ist, sondern von der Dichte oder, was dasselbe ist, von dem Druck  $p$  des Dampfstroms abhängt.

Diese Beziehung wurde durch die Versuche von ESTERMANN<sup>4)</sup> quantitativ festgestellt, der zu folgender Formel gelangte:

$$p = A e^{-\frac{B}{T_w}} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> WOOD, Phil. Mag. **32**, 365. 1916. <sup>2)</sup> KNUDSEN. Ann. Physik **50**, 472. 1916.

<sup>3)</sup> CHARITON und SEMENOFF, Z. Physik **25**, 287. 1924. <sup>4)</sup> ESTERMANN, Z. Elektrochem. **31**, 441. 1925.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass wir mit gleichem Recht von einer kritischen Temperatur  $T_w$  der Kondensation bei gegebenem Dampfdruck, wie von einem kritischen Druck  $p_w$  bei gegebener Temperatur sprechen können.

Die Formel (2) wurde von FRENKEL<sup>1)</sup> theoretisch ermittelt. Er ging von der Vorstellung der Doppelmoleküle (Duplex) aus, welche sich von Zeit zu Zeit auf der Oberfläche bilden und deren Stabilität viel grösser ist, als die der Bindung einzelner Moleküle mit der Oberfläche. Zwecks mathematischer Vereinfachung betrachtet diese Theorie nicht die Bildung von Drillingen (Triplex), Vierlingen (Quadruplex) usw.

Es scheint mir, dass diese Theorie viel einfacher, exakter und klarer gestaltet werden kann, wenn wir die Vorstellung der oberflächlichen flüssigen Phase einführen, deren theoretische Möglichkeit im Anfang dieses Aufsatzes diskutiert wurde.

Der Weg von FRENKEL ist ein kinetischer Weg, mein Weg ist statisch.

In kinetischer Weise könnte man auch die Kondensation eines Dampfes im Volumen eines Gefäßes behandeln. Diese Behandlungsweise ist aber zu kompliziert und für die Bestimmung des resultierenden Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Dampf unnötig. Man kann vielmehr, um den Dampfdruck zu bestimmen, direkt von diesem Gleichgewicht ausgehen, d. h. alle Zwischenprodukte der Kondensation, zweifach, dreifach usw. assoziierte Moleküle, die auch gewöhnlich unstabil sind, ausser acht lassen.

Dasselbe kann man auch für das Gleichgewicht im zweidimensionalen Fall tun. Das Ergebnis muss natürlich jedenfalls näherungsweise mit demjenigen der FRENKELSchen Theorie übereinstimmen. Der Unterschied besteht nämlich nur darin, dass die FRENKELSche gleichseitige Bindung eines Atoms mit einem anderen durch die Bindung dieses Atoms mit dem schon fertig liegenden Kondensat ersetzt wird.

Bezeichnen wir mit  $p$  den Druck des Gases im Raum und mit  $n$  die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Molekülen, so haben wir gemäss der LANGMUIRSchen Grundgleichung der Adsorption

$$p = \frac{Cne^{-\frac{U}{RT}}}{1 - n\sigma}, \quad (3)$$

wo  $U$  die Adsorptionswärme,  $\sigma$  der Querschnitt der adsorbierten Molekel,  $C$  eine bestimmte Konstante bedeuten. Der Flächendruck  $\pi$

<sup>1)</sup> FRENKEL, Z. Physik 26, 117. 1924.

des adsorbierten Gases ist proportional  $n$ . Wir können also diese Gleichung folgendermassen schreiben:

$$p = \frac{C' \pi e^{-\frac{U}{RT}}}{1 - C'' \pi}, \quad (4)$$

wo  $C'$  und  $C''$  bestimmte neue Konstanten sind.

Steigern wir  $p$ , so vergrössern wir gleichzeitig  $\pi$ . Bei einem bestimmten Druck  $p = p^*$  erreicht  $\pi$  die Grösse  $\pi^*$ , die dem gesättigten „flachen“ Dampfdruck bei gegebener Temperatur entspricht. Dabei tritt die „flache“ flüssige Phase in Erscheinung. Bei weiterer Zufuhr von Gas wird der Druck  $p$  keine weitere Steigerung erleiden, es wird lediglich eine Vergrösserung der „flachen“ flüssigen Phase eintreten, bis die ganze adsorbierende Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht der „flachen“ Flüssigkeit bedeckt sein wird.

Wir haben also:

$$p^* = \frac{C' \pi^* e^{-\frac{U}{RT}}}{1 - C \pi}, \quad (5)$$

da  $\pi^* = a e^{-\frac{U}{RT}}$  ist und  $\pi^*$  für Metalldämpfe wahrscheinlich sehr klein und folglich auch  $n\sigma$  gegenüber Eins sehr gering ist, so können wir die Formel (5) mit genügender Genauigkeit folgendermassen schreiben:

$$p^* = D e^{-\frac{U + \Delta}{RT}}. \quad (6)$$

Bei  $p < p^*$  haben wir auf der Oberfläche nur die gasförmige „flache“ Phase. Bei  $p = p^*$  erhalten wir ebenfalls eine flüssige „flache“ Phase. Für Metalldämpfe ist  $p^*$  viel grösser als der gewöhnliche Druck  $p_g$  des gesättigten Dampfes über einem massiven Metallstück. Es wird darum zwischen dem räumlichen Druck  $p^*$  und der monomolekularen Schicht der „flachen“ Flüssigkeit bei  $p = p^*$  kein Gleichgewicht bestehen. Die Kondensation wird darum von selbst fortschreiten und es werden sich zweimolekulare, dreimolekulare usw. Metallschichten bilden, bis sich eine dicke massive Schicht ergeben wird und der Druck  $p$  allmählich den Druck  $p_g$  erreicht haben wird. Wir kommen also zu folgendem Schluss. Wenn der äussere Druck  $p$  kleiner als  $p^*$  ist, so findet keine Kondensation statt, obgleich  $p$  grösser als  $p_g$  ist. Wenn  $p$  grösser als  $p^*$  ist, so geht eine vollständige Kondensation vor sich. Der kritische Druck ist nach der Formel (6) stark von der Temperatur abhängig. Wir erhalten also eine vollständige Erklärung der Erscheinung der kritischen Kondensations temperatur und unsere Formel fällt mit derjenigen zusammen, die

von FRENKEL theoretisch und von ESTERMANN experimentell gefunden wurde. Wir haben bis jetzt angenommen, dass die adsorbierende Oberfläche vollständig homogen ist. Wie die TAYLORSchen Versuche zeigen, muss diese Voraussetzung in vielen Fällen als unrichtig betrachtet werden.

Die Oberfläche besteht gewöhnlich aus verschiedenen Bezirken, die bezüglich ein und desselben Gases eine verschiedene Adsorptionsenergie  $U$  besitzen.

Wenn der grösste Teil der Oberfläche ungefähr den gleichen Wert von  $U$  hat, so gibt es doch sehr kleine Bezirke, welche ein viel grösseres  $U$  haben.

Der kritische Druck  $p^*$  ist für diese Bezirke viel kleiner und die kritische Kondensationstemperatur  $T_w$  viel höher als für die ganze übrige Oberfläche. Es kommt daher vor, dass sich bei Temperaturen, die viel höher als  $T_w$  sind, an einigen Stellen der Oberfläche die „flache“ Flüssigkeitsphase bildet; an diesen Stellen beginnt der Kondensationsprozess (vgl. POLANYI<sup>1)</sup>). Wir erhalten auf diese Weise die Erklärung des von KNUDSEN und VOLMER entdeckten Phänomens der Bildung von Kristallisationszentren und des Wachsens einzelner Kristalle an einigen Stellen der Oberfläche bei Temperaturen, die höher als die kritische Kondensationstemperatur sind.

Wir möchten noch bemerken, dass im „flachen“ Gas die Erscheinung der Übersättigung möglich ist. Dabei wird der beobachtete kritische Wert  $T_w$  grösser als der theoretische, welcher aus dem Begriff des Gleichgewichts erhalten wurde.

Bei der weiteren Entwicklung dieser Gedanken gelangte ich zu einigen Resultaten aus dem Gebiet der Adsorptionslehre.

Der Dampfdruck  $p$  im Raume über der monomolekularen „flüssigen“ Phase wird durch die Formel (6) gegeben. Der Druck  $p^*$  als Funktion der absoluten Temperatur  $T$  ist durch die Kurve 1 der Fig. 1 dargestellt. Eine solche Kurve über dem zusammenhängenden

Metallstück entspricht der Formel  $p_g = Fe^{-\frac{Q}{RT}}$ , wo  $Q$  die gewöhnliche Verdampfungswärme bedeutet. Die Kurve 2 der Fig. 1 stellt den Dampfdruck  $p_g$  als Funktion von  $T$  dar, wenn  $Q > U + \Delta$  ist.

Daraus folgt, dass, obgleich  $p^*$  bei niedriger Temperatur grösser als  $p_g$  ist, die Beziehung bei genügend hohen Temperaturen wechselt und  $p_g$  grösser als  $p^*$  wird.

<sup>1)</sup> POLANYI, Z. Elektrochem. 35, 562. 1929.

Wir sehen also, dass eine Inversionstemperatur  $T_i$  existiert, welche die Gebiete, wo  $p^* > p_g$  ist, von denjenigen, wo  $p^* < p_g$  ist, scheidet. Die punktierten Linien entsprechen den Dampfdruckkurven über den zweimolekularen ( $p_2$ ), dreimolekularen ( $p_3$ ) usw. Metallschichten.

Im Gebiet  $T < T_i$  werden alle Erscheinungen gerade so vor sich gehen, wie es früher auseinandergesetzt wurde — mit steigendem  $p$  von Null bis  $p^*$  haben wir in voller Übereinstimmung mit der LANGMUIRSCHEN Gleichung eine allmähliche Vergrösserung der von der Oberfläche adsorbierten Gasmenge  $q$ . Wir haben dabei auf der Oberfläche nur die „gasförmige flache Phase“. Erreicht aber  $p$  den Wert  $p^*$ ,

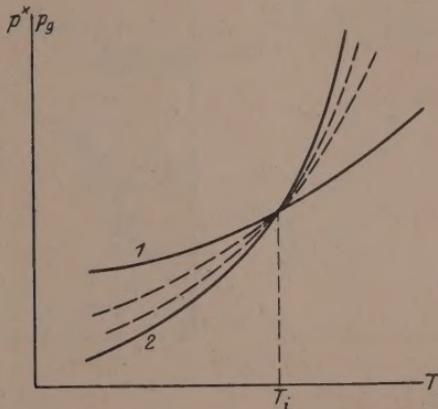


Fig. 1.

so bildet sich eine flüssige flache Phase, welche sehr rasch die ganze Oberfläche bedeckt und dann setzt ein stürmischer Kondensationsvorgang ein, der mit der Erniedrigung des äusseren Druckes  $p$  vom Wert  $p^*$  bis  $p_g$  verknüpft ist. Der ganze Prozess kann durch die Isotherme  $abcd$  der Fig. 2 veranschaulicht werden, wo  $q$  das absorbierte Gas oder die Dampfmenge, und  $p$  den äusseren Druck bedeuten. Im Gebiet  $T > T_i$  und  $p < p^*$  spielt sich alles wie bei  $T < T_i$  ab. Wir erhalten die normale LANGMUIRSCHE Adsorption bei  $p < p^*$  und die Bildung der „flachen flüssigen Phase“ bei  $p = p^*$ , die mit einem Sprung im Diagramm  $qp$  (absorbierte Gasmenge und äusserer Druck) verknüpft ist. Der Teil  $abc$  der Adsorptionsisotherme der Fig. 3 ist dem Teil  $abd$  der Fig. 2 analog.

Bei  $p > p^*$  ist aber der Verlauf der Erscheinung im Falle  $T > T_i$  ein ganz anderer als bei  $T < T_i$ . Bei  $T > T_i$  war die monomolekulare flüssige Phase instabil, weil dort der Druck  $p^* > p_g$  war und bei  $p > p^*$

eine stürmische Kondensation vor sich ging. Bei  $T > T_i$  ist  $p_g > p^*$  und darum ist die monomolekulare flüssige Phase stabil. Bei weiterer Erhöhung des äusseren Druckes beginnt die Bildung einer zweiten Schicht, und bei  $p = p_2$  haben wir eine stabile bimolekulare adsorbierte Schicht, bei  $p = p_3$  eine dreimolekulare usw. Nur bei  $p \equiv p_g$  geht ein wahrer Kondensationsvorgang vor sich. Der ganze Prozess bei  $T > T_i$  wird durch Fig. 3 veranschaulicht.

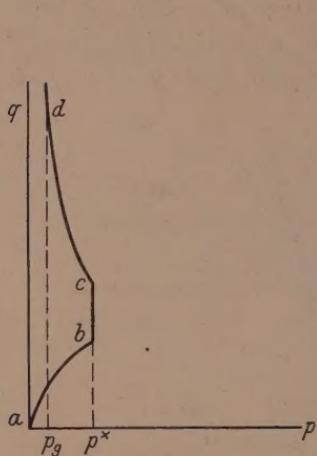


Fig. 2.

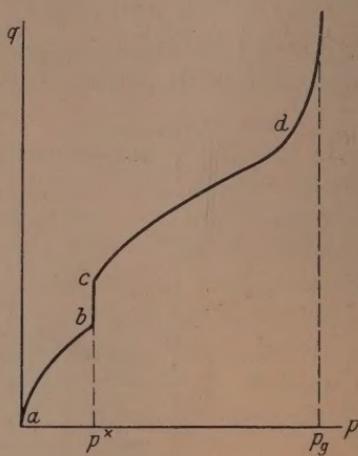


Fig. 3.

Es sei bemerkt, 1. dass nur bei  $T > T_i$  und  $p^* < p < p_g$  die polymolekulare Adsorption vorhanden ist, deren Möglichkeit durch POLANYI theoretisch begründet wurde, 2. dass bei  $T > T_i$  die Adsorptionsisotherme bei  $p = p^*$  einen plötzlichen Sprung erleiden muss. Das experimentelle Fehlen eines solchen Sprunges kann durch folgende Ursachen erklärt werden.

1. Die Adsorptionsisothermen erhalten wir gewöhnlich für Gase und sehr flüchtige Dämpfe, bei denen die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekülen sehr schwach sind. Dabei ist die Konstante  $\alpha$  der Gleichung

$$\left( \pi + \frac{\alpha}{s^2} \right) (s - p) = RT$$

sehr klein und schon bei sehr niedrigen Temperaturen wird die „flache“ Verflüssigung unmöglich (die flache kritische Temperatur ist sehr niedrig). Auch in dem Falle, dass eine Verflüssigung möglich ist, wäre der Druck  $p^*$  und folglich  $\pi^*$  so hoch, dass der Unterschied zwischen

der (flachen) Dichte der „flachen“ Flüssigkeit und des „flachen“ Dampfes ganz unbedeutend wird und die Grösse des Sprunges sich praktisch auf Null reduziert.

2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Genauigkeit der Adsorptionsmessungen ungenügend ist, um den Sprung zu konstatieren.

3. Wenn die Oberfläche inhomogen ist und die Bildung der flachen Flüssigkeit an verschiedenen Orten bei verschiedenem  $p$  stattfindet, so wird der erwähnte Sprung gemildert und zeigt sich nur in einigen Anomalien im Verlauf der Adsorption. Neue genauere Versuche sind nötig, um diese Erscheinung zu erhalten.

Leningrad, Physikal.-Techn. Laboratorium, physikal.-chem. Abt.

November 1929.

---

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.